Die Trennung der Isomeren der Xylolfraktion des Steinkohlenteers mittels fraktionierter Destillation

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität zu Hamburg

vorgelegt von

WALTER METZENDORF
aus Harburg.

Hamburg 1939.

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität
auf Antrag von Professor Dr. H. H. Schlubach

Hamburg, den 25. Februar 1939.

Prof. Dr. Raethjen, Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck: Hansischer Gildenverlag, Hamburg 11, Catharinenstraße 21

MEINEN LIEBEN ELTERN!

Vorliegende Arbeit wurde in der Technologischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts an der Hansischen Universität auf Anregung und unter Leitung von Professor Dr. E. Jantzen durchgeführt.

Ich danke meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Jantzen, für das rege Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegenbrachte und für wertvolle Anregungen.

Hamburg, im Januar 1939.

Walter Metzendorf.

Von den Homologen des Benzols wird bisher allein das Toluol in großem Maße verwendet, um wichtige chemische Stoffe daraus herzustellen. Die Sulfosäuren, die Nitroverbindungen, die Amine, die Halogenderivate und die Oxydationsprodukte (Benzaldehyd und Benzoesäure) werden als Zwischen- oder Endprodukte chemischer Fabrikation gewonnen.

Auch die nächst höheren Homologen, die Xylole, könnte man in ähnlicher Weise benutzen, wenn sie als chemisch einheitliche Stoffe leicht zugänglich wären. In der Farbstoffchemie würden dann neue Möglichkeiten zum Abstimmen der Farbtöne entstehen. Auch sonst sind viele Anwendungsmöglichkeiten für die Abkömmlinge der Xylole vorhanden, insbesondere könnte man reines Trinitro-m-Xylol als Sprengstoff wie das Trinitrotoluol gebrauchen.

Bis heute scheidet man die Xylole nur in beschränktem Maße als Gemisch durch Destillation ab. Das Gemisch wird zum Teil als Lösungsmittel verwendet, zum Teil auch in ein Rohxylidin übergeführt, das zur Herstellung einiger Farbstoffe dient.

Die Trennung der einzelnen Komponenten des Xylolgemisches kann auf chemischem Wege über die Sulfonsäuren geschehen. Die entwickelten Verfahren beruhen darauf, daß sowohl die Einführung wie die nachträgliche Abspaltung der Sulfongruppe bei den einzelnen Isomeren verschieden leicht verlaufen. Trotz zahlreicher Untersuchungen über diesen Gegenstand scheint eine befriedigende Arbeitsweise noch nicht gefunden zu sein[1].

Leichter lassen sich die Xylidine trennen. Jedoch hat der Weg den Nachteil, daß man das gesamte Xylol in die Amine überführen muß und von diesen später nur den Teil, den man gerade wünscht, verwenden kann.

Will man die Amin-Gruppe nachträglich wieder abspalten, um die Kohlenwasserstoffe oder Derivate zu gewinnen, so wird das Verfahren für eine breite Anwendung viel zu umständlich und kostspielig.

Der Gedanke, das Xylolgemisch durch Destillation aufzuspalten, liegt nahe. Die bekannten Angaben über die Siedepunkte (siehe S. 30) sind jedoch so wiedersprechend, daß man aus ihnen nicht entnehmen kann, ob eine Trennung möglich ist.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht nun darin, die isomeren Stoffe der Xylolfraktion des Steinkohlenteers durch Destillation zu

[1] Reichel, Chem. Ztg. *55*, 744 (1931).

trennen und den dafür notwendigen technischen Aufwand zu ermitteln. Dementsprechend ist die Arbeit in zwei Teile gegliedert:

I. Mit Hilfe hochwirksamer Destilliersäulen werden die Komponenten der Fraktion geschieden. Damit wird der Beweis geliefert, daß die Trennung grundsätzlich möglich ist.

II. Die vier Isomeren werden rein dargestellt. Ihre Dampfdrücke werden genau gemessen, und der technische Aufwand für die Zerlegung des natürlichen Gemisches wird aus den Dampfdruckkurven berechnet.

1. Teil.

Trennung einer Xylolfraktion durch Destillation.

Vorrichtungen für die fraktionierten Destillationen.

Für die Destillationen wurden zwei Säulen verwendet. Die erste bestand aus einem 8 cm weiten, 6 m hohen Stahlrohr, das mit eisernen Prym-Ringen von 4 mm Durchmesser gefüllt war[2]. Die zweite war die von Haker beschriebene: 24 m lang, 4 cm weit, als Füllkörper eiserne Prym-Ringe von 6 mm Durchmesser[3]. Da diese Säule in drei nebeneinander stehende Abschnitte zerlegt ist, sind zwei Pumpen nötig, die den Rücklauf vom dritten Säulenstück auf das zweite und vom zweiten auf das erste fördern.

Haker hat hierfür mit Erfolg den Zahnradtyp verwandt. Die Dichtung der Stopfbüchsen für die Antriebswelle bereitete keine Schwierigkeiten, weil immer unter Minderdruck gearbeitet wurde, und infolgedessen das Destilliergut nicht in die Stopfbüchse hineingepreßt wurde.

Bei einem Versuch, mit diesen Pumpen unter Normaldruck zu arbeiten, stellte ich aber fest, daß die heißen Xylole in die Stopfbüchse eindrangen, das Packungsfett schnell lösten und dann austraten. Außerdem erwiesen sich meine Stoffe als zu wenig zäh, um mit Zahnrädern gefördert zu werden. Da die Räder immer etwas Spiel haben, sind Wege vorhanden, auf denen die Flüssigkeit gegen den Förderungssinn zurückströmen kann. Je dünnflüssiger die Substanzen sind, desto mehr tritt zurück. Der höchste Überdruck, gegen den diese Pumpen heißes Xylol förderten, war 0,5 Atm., also weniger als die verlangte statische Druckhöhe.

Im folgenden wird eine Bauart beschrieben, die keine Stopfbüchse aufweist und auch gegen hohe Drücke fördert (siehe Abbildung 1).

Über Einzelheiten siehe:

[2] Jantzen, Dechema Monographien, Band 5, Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen als Methoden zur Trennung von Stoffgemischen, Berlin, Verlag Chemie, 1932.

[3] Haker, Bau einer hochwirksamen Destilliersäule und deren Anwendung zur Trennung von Teerxylenolen, Dissertation, Hamburg 1938.

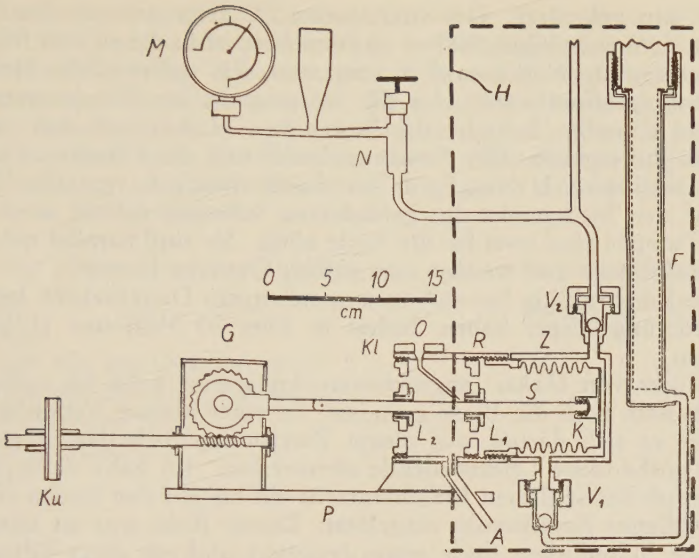


Abbildung 1

In den eisernen Zylinder Z ist der Kolben K eingelötet. Dieser besteht aus einem in der Längsachse federnden Wellenkörper aus Tombakblech, wie er von den Deutschen Waffen- und Munitionsfabriken Karlsruhe/Baden hergestellt wird. Der Körper ist an einem Ende mit einem festen Boden versehen, an dem andern ist er in einem Ring eingelötet, der seinerseits durch Lot mit der Zylinderwand verbunden ist. Durch die Schubstange S, die in ein Gewindestück des festen Bodens eingeschraubt ist, kann der Kolben in der Längsrichtung gedehnt und zusammengedrückt werden. Auf den Ring des Zylinders Z ist ein Rohrstück R geschraubt, in dem sich zwei Lagerplatten L_1 und L_2 befinden, deren achsiale Bohrungen die Schubstange führen. Die Führung in der Lagerplatte L_1 kann durch das Ölrohr O geschmiert werden. Die Lagerplatte L_1 ist mehrfach durchbohrt, damit, wenn der Federungskörper einmal brechen sollte, die Flüssigkeit den Weg zu dem Abflußrohr A, das an eine Vorlage geschlossen wird, findet. Durch eine starke Klammer Kl ist die Pumpe auf der Grundplatte P befestigt. Auf dieser steht auch das Schneckengetriebe G, das im Verhältnis 1 : 40 übersetzt ist. Auf die kugelgelagerte Welle des Schneckengetriebes ist ein Exzenter gesetzt, welcher der Schubstange mittels eines kurzen Pleuels einen Hub von 1,2 mm gibt. Der Hub ist so klein gewählt, weil dadurch eine lange Lebensdauer des Federungskörpers verbürgt wird. Von der Schneckenwelle des Getriebes führt eine Gummischeiben-Kupplung Ku unmittelbar zur Welle eines Elektromotors ($^1/_{10}$ PS). Durch das Kugelventil V_1 wird Flüssigkeit aus der unter der Säule sitzenden Filterkerze F angesaugt und durch das Ventil V_2 nach dem Kopf des andern Säulenrohres gedrückt. Bei 60 bis 120 Hüben werden je nach der Hubzahl 70 bis

140 cm^3/min gefördert. Das Manometer M zeigt an, ob die Pumpe arbeitet. Um es heftigen Stößen zu entziehen, ist in die zu ihm führende Zweigleitung ein Nadelventil N eingesetzt, das während des Betriebes nur wenig geöffnet wird. Um die Schwingung des Manometers noch weiter zu dämpfen, befindet sich hinter dem Nadelventil noch ein gasgefülltes Puffergefäß. Der Pumpenzylinder und die Filterkerze sind in einem Heizkasten H eingebaut, der durch elektrisch erzeugte Wärme fast auf den Siedepunkt der geförderten Substanz erhitzt wird. Von diesen Pumpen sind zwei für die Säule nötig. Sie sind parallel nebeneinander aufgestellt und werden vom selben Getriebe bewegt.

Die Konstruktion hat sich in monatelangem Dauerbetrieb bewährt. Die Federungskörper haben bisher je über 10 Millionen Hübe ausgehalten.

An der von Haker angegebenen Apparatur habe ich außer den Pumpen auch noch die Blase geändert. In einer meiner Versuchsreihen handelte es sich darum, aus einem Zweistoffgemisch das in geringer Menge vorhandene Leichtsiedende abzutreiben. Ich habe dafür in den Deckflansch des seitlichen Blasenstutzens ein bis auf den Boden reichendes metallenes Kapillarrohr eingelötet. Dieses Rohr war an seinem in der Blase befindlichen Ende etwas erweitert und mit einer Filterplatte aus engmaschigem Drahtnetz versehen. Außerhalb endete es in einem Nadelventil, durch das Blasenflüssigkeit entnommen wurde, wenn im Laufe der Destillation das Leichtsiedende aus der Blase abgetrieben war. An das Ventil war noch ein kurzer Kühler geschlossen, um kaltes Produkt zu erhalten.

Ferner wurde zur Kontrolle der Destillationsgeschwindigkeit der Überdruck in der Blase laufend gemessen. Zu diesem Zweck war durch den Deckflansch des Seitenstutzens an der Blase ein etwa 1 m hohes Stahlrohr von 8×10 mm Durchmesser so gelötet, daß es innen mit der Flanschfläche abschloß und außen zu einem etwa 1 m höher stehenden Quecksilbermanometer führte. Um das Aufsteigen der Dämpfe in diesem Rohr sicher zu vermeiden, war kurz vor dem Manometer ein Stutzen abgezweigt, durch den ein langsamer Strom (8 Blasen/min) von getrocknetem Stickstoff eingeleitet wurde.

Vordestillation der Xylolfraktion (Säulenhöhe 6 m)

Als Ausgangsmaterial standen mir 50 kg technisches Xylol zur Verfügung, das in freundlicher Weise von der Rütgerswerke Aktiengesellschaft zur Verfügung gestellt war. Es wurde durch die folgende Siedeanalyse charakterisiert:

Temperatur:	136 bis 138	139	140	141	142	144 °C
Volumen an Destillat:	13	47	73	81	90	95 %

Um einigermaßen eng siedende Ausgangsfraktionen für die 24 m-Säule zu erhalten, wurde das Rohxylol in der oben erwähnten 6 m-Säule einer Vorfraktionierung unterworfen. In zwei Arbeitsgängen zu A: 125 bzw. B: 182 Stunden wurden insgesamt 49,371 kg Rohxylol bei

einem durchschnittlichen Rücklaufverhältnis von 85 : 1 durch die Säule geschickt. Der Fraktionswechsel erfolgte in Abständen von 3½ Stunden und lieferte 500—600 g. Erhalten wurden 36 und 48 Fraktionen. Nach Beendigung der Destillation wurde der erkaltete Blasenrückstand abgezogen, und die Säule bei totalem Rückfluß mit 5 l Äther 5 Stunden ausgekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Blaseninhalt abgehebert, durch Destillation im Glaskolben vom Äther befreit und mit dem vorher gewonnenen Blasenrückstand vereinigt.

Bilanz der Vordestillation mit der 6-m-Säule.

Einwaage	Rohxylol:	49,371 kg
Auswaage:		
Destillat aus der Destillation A		19,930 kg
Destillat aus der Destillation B		25,425 „
Blasenrückstand A		1,330 „
Blasenrückstand B		1,813 „
Verlust		0,873 „
		49,371 kg

Die einzelnen Fraktionen der Destillation A wurden untersucht

1. auf ihren Siedepunkt,
2. auf ihren m-Xylol-Gehalt,
3. auf ihren Brechungsindex,
4. einige auf ihre Fähigkeit zur Addition von Brom.

Zur Bestimmung des Siedepunktes diente der Apparat von Engler unter Benutzung eines geeichten in ½ Grad geteilten Thermometers. Die Siedepunkte wurden für die folgende Tabelle auf 760 mm Druck reduziert. Der Korrektionsfaktor beträgt 0,048° je mm Druck. Als mittlerer Siedepunkt der Fraktion wurde der für 50% Destillat gefundene angegeben. Die Siedeintervalle zwischen 5 und 95% Destillat betrugen mit Ausnahme der Übergangsfraktionen stets nur einige Zehntel Grad.

Beispiel: Fraktion 28.

Siedebeginn:	138,0°	40 cm³:	138,6°	80 cm³:	138,65°
5 cm	138,5°	45 „	138,6°	85 „	138,65°
10 „	138,55°	50 „	138,6°	90 „	138,65°
15 „	138,55°	55 „	138,6°	95 „	138,7°
20 „	138,55°	60 „	138,6°	96 „	138,75°
25 „	138,55°	65 „	138,6°	97 „	138,85°
30 „	138,55°	70 „	138,65°	98 „	139,7°
35 „	138,6°	75 „	138,65°		(überhitzt)

Der m-Xylol-Gehalt wurde nach der Methode von Reichel durch Überführen in das 2-, 4-, 6-Trinitro-m-Xylol und Umkristallisieren aus Aceton zwecks Trennung von den Dinitro- und Trinitroprodukten der Isomeren bestimmt. Für die Berechnung des m-Xylol-Gehaltes gilt dann nach Reichel:

$$\text{Gefundene Menge} + 0{,}6\ \text{g}\left(\frac{\text{Volumen angewandten Acetons in cm}^3}{100}\right) = \text{s}$$

s . 10,2 = %-Gehalt.

Den Faktor 10,2 habe ich nicht bestätigen können. Ich ging zur Kontrolle des Faktors von sorgfältig synthetisch dargestellten reinen Xylolen aus (siehe S. 31), die ich in verschiedenen Mischungsverhältnissen anwandte, und zwar im Gegensatz zu Reichel meist sehr hochprozentige m-Xylol-Gemische, wie sie in meinen Fraktionen vorlagen. Aus einer großen Reihe von Bestimmungen fand ich für den Faktor im Mittel den Wert *10,72*, wobei die maximale Abweichung aus allen Versuchsergebnissen 0,75% betrug.

Der Faktor hängt sicher etwas von der individuellen Arbeitsweise des Analysierenden ab. Die Abweichung gegenüber dem von Reichel gefundenen Wert (10,2) beruht wohl vor allem darauf, daß ich, um gleichmäßige Ergebnisse zu erhalten, nach dem gründlichen Auswaschen des Nitrierungsproduktes völlig luftrocken saugte (2—3 Stunden auf dem Büchner-Trichter), während Reichel angibt: „Man saugt den Kristallkuchen scharf ab." Daher blieb, wenn ich nun aus Aceton umkristallisierte, das Lösungsmittel wasserfrei. Schon geringe Wassergehalte des Acetons, wie sie nach der Reichelschen Vorschrift durch die Feuchtigkeit des Niederschlages auftreten, drücken die Löslichkeit des Trinitroxylols merklich. Man erhält daher höhere Ausbeuten und findet einen niedrigeren Faktor. Weiter besteht beim Überführen von Lösung und Kristallen auf den Büchner-Trichter immer die Gefahr, daß etwas Aceton verdunstet; und dementsprechend Trinitro-m-Xylol ausfällt, wodurch wiederum der Faktor erniedrigt wird. Schließlich bin ich insofern von Reichels Vorschrift abgewichen, als ich die für die Bestimmung anzuwendenden 5 cm³ Xylol nicht wie er bei 15°, sondern wie heute für Volumenmaße üblich bei 20° mit einer amtlich geeichten Pipette gemessen habe. Allerdings erhöht diese Abweichung den Faktor nur um 0,05 Einheiten. Ich arbeitete in folgender Weise:

Die Nitrierung erfolgte genau nach der von Reichel angegebenen Vorschrift, nur mit dem Unterschied des bereits erwähnten etwas veränderten Volumenmaßes. Der Niederschlag wurde im Büchner-Trichter nach dem Auswaschen lufttrocken gesaugt.

Zum Umkristallisieren benötigte ich mehr Aceton als Reichel angibt, weil der m-Xylol-Gehalt meiner Fraktionen höher war, und zwar 150 bis 175 cm³ statt 100. Wenn nach dem Umkristallisieren aus Aceton der Inhalt des Kolbens wieder auf 15° gebracht war, goß ich das Aceton von den Kristallen durch das Filter ab, brachte die Kristalle möglichst schnell quantitativ mit einer Gummifahne auf das Filter im Büchner-Trichter und drückte mit einem Spatel fest an. Das Trocknen des umkristallisierten Nitroproduktes erfolgte dann wieder wie bei Reichel angegeben.

Für die Bestimmung des Brechnungsexponenten benutzte ich das Refraktometer von Pulfrich, als Lichtquelle eine Natrium-Spektrallampe und reduzierte für die folgende Tabelle die in der Nähe von 20° durch-

geführten Messungen auf 20,0°. Als Reduktionsfaktor setzte ich auf Grund von Messungen 0,00052 je Grad C ein.

Da ich vermutete, daß in den höheren Fraktionen Styrol vorhanden war, wurden diese mit einer Lösung von Brom in Eisessig titriert. In einem kleinen Erlenmeyerkolben wurde 1 cm³ der Fraktion vorgelegt, und unter Schwenken aus einer Bürette 0,1 cm³ einer Lösung von Brom in Eisessig zugegeben, die ein Volumenprozent Brom enthielt. Falls sich die Lösung entfärbte, wurde erneut 0,1 cm³ zugesetzt und so fort, bis die Farbe eine Minute bestand. In der folgenden Tabelle sind die Untersuchungen der Fraktionen aus der Destillation A zusammengestellt.

Tabelle 1

Eigenschaften der Fraktionen aus der Vordestillation A.

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C	Gehalt m-Xylol in Gew. %	n_D^{20}	Addition von Brom, cm³ 1%iger Lösung je cm³ Substanz
1	610,8	126,5	27,6	1,49565	
2	449,1	123,1		1,49330	
3	612,8	136,7	16,2	1,49372	
4	627,6			1,49484	
5	697,8	137,4	24,4	1,49544	
6	677,7			1,49570	
7	587,9	137,8		1,49587	
8	623,5		38,5	1,49631	
9	638,9	138,2		1,49627	
10	549,8			1,49641	
11	613,5	138,55		1,49656	
12	458,7		57,9	1,49663	
13	672,5	138,8		1,49670	
14	523,4			1,49677	
15	664,3	138,55		1,49684	
16	628,2		69,9	1,49687	
17	595,7	138,9		1,49689	
18	628,7			1,49699	
19	478,0	138,95		1,49696	
20	463,3			1,49689	
21	543,8	139,0		1,49699	
22	446,9		81,1	1,49689	
23	541,9	139,1		1,49699	
24	498,8		84,5	1,49702	
25	556,4	139,15		1,49698	
26	556,3		87,1	1,49698	
27	541,4	139,2	89,9	1,49683	0,1—0,15

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C	Gehalt m-Xylol in Gew. %	n_D^{20}	Addition von Brom, cm^3 1%iger Lösung je cm^3 Substanz
28	582,6		89,1	1,49657	0,2—0,3
29	637,3	139,7		1,49608	0,5—0,6
30	462,4		65,3	1,49470	1,0
31	515,9	141,7		1,49491	1,6
32	511,5		20,2	1,49570	1,7
33	451,3	143,9		1,49724	1,6
34	356,3			1,49876	1,4
35	531,0	144,3		1,50029	1,2
36	394,1	144,4	—	1,50160	1,0

Die Fraktionen aus der Vordestillation B wurden nur auf den Siedepunkt hin untersucht, da wegen der gleichen Arbeitsbedingungen gegenüber der Vordestillation A nichts Neues zu erwarten ist.

Der Siedepunkt genügte, um für die Fraktionierung mit der 24-m-Säule entsprechende Gebiete aus den beiden Vordestillationen zu vereinigen. Die gefundenen Werte sind in der nächsten Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2

Siedepunkte der Fraktionen aus der Vordestillation B.

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C	Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C
1	417,4	112,4	25	508,0	
2	609,8	132,3	26	649,3	
3	695,2	137,0	27	608,5	
4	663,2		28	620,3	138,9
5	579,7	137,5	29	482,0	
6	421,3		30	515,3	
7	537,5		31	545,5	
8	522,6	137,65	32	635,0	139,15
9	610,9		33	478,0	
10	519,8	138,0	34	467,0	
11	518,3		35	473,5	
12	562,1	138,2	36	528,0	139,15
13	466,3		37	637,5	139,75
14	583,2		38	525,2	139,85
15	561,6		39	486,0	140,85
16	483,6	138,6	40	500,0	141,95

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C	Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C
17	544,2		41	615,0	143,5
18	499,4		42	387,9	144,35
19	565,8		43	439,7	
20	501,1	138,8	44	507,7	144,45
21	462,3		45	510,7	144,45
22	561,4		46	516,2	144,5
23	643,2		47	563,0	
24	542,0	138,8	48	153,3	

Das Diagramm der Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Destillation A graphisch.

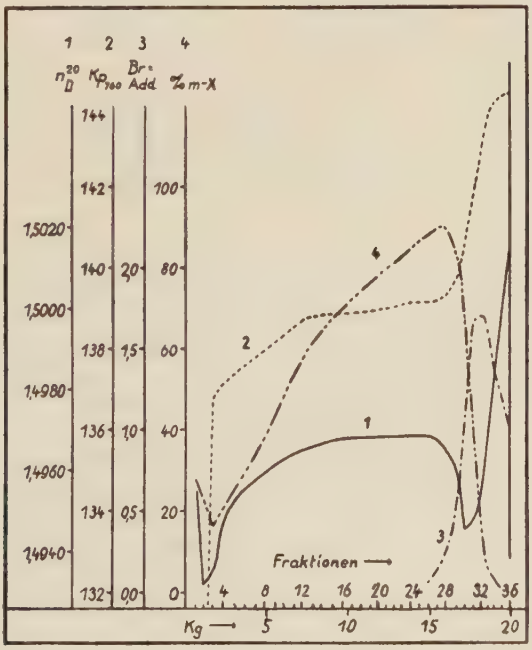


Abbildung 2

Als Abszisse ist die Menge des Destillats, als Ordinaten sind die Siedepunkte, der m-Xylol-Gehalt, die Lichtbrechung und das Additionsvermögen für Brom aufgetragen. Aus den Siedepunkten ist zu ersehen, daß die Xylolfraktion noch einen geringen Teil eines niedrig siedenden Kohlenwasserstoffs (wahrscheinlich Toluol) enthält.

Scharfe Haltepunkte gibt die Siedekurve nicht an; nur gegen Ende der Destillation steigt die Siedelinie zunächst scharf und geht dann in eine ziemlich ausgeprägte Stufe (Fraktion 35—36, vgl. auch Tabelle 2, Fraktionen 42—48) über. Wahrscheinlich ist hier ein Stoffgut abgetrennt, und zwar der höchstsiedende, das o-Xylol.

Die drei übrigen Isomeren sind nach der Siedekurve mengenmäßig durch die Destillation wohl verschoben; aber keine der Komponenten wurde in großer Reinheit erhalten. Einen besseren Einblick in die Konzentrationsverschiebung gibt die durch Nitrobestimmung gefundene Gehaltskurve des m-Xylols, des mengenmäßig im Steinkohlenteer größten und auch technisch wichtigsten Isomeren. Über ein Gebiet von 24 Fraktionen ist eine Anreicherung von 16,2 auf 89,9% erzielt worden. Zum o-Xylol hin fällt dann diese Kurve steil ab, so daß dieses, wie schon aus der Siedekurve zu ersehen war, verhältnismäßig gut abgetrennt werden konnte. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind, wie sich aus den Werten der Bromaddition zeigt, auf ein enges Gebiet, und zwar im wesentlichen auf die Fraktionen 30—36 begrenzt. Den bereits diskutierten Kurven gegenüber eröffnet das Diagramm des Brechungsexponenten nichts wesentlich Neues. Das Minimum zwischen den Fraktionen des m-Xylols und denen des o-Isomeren geht wohl auf einen etwas erhöhten Gehalt der mengenmäßig geringen aliphatischen Begleiter zurück. Tatsächlich hinterblieben beim Sulfonieren von Proben dieser Fraktionen mit konz. Schwefelsäure im Gegensatz zu entsprechenden Versuchen mit den Hauptläufen kleine Ölmengen.

Gesamtdestillation der Xylole (Säulenhöhe 24 m)

Da die hier verwendete 24-m-Säule an 30 Verschraubungen, andere Dichtungen und viele Lötstellen besitzt, durch welche Flüssigkeit oder Dampf austreten können, und da mit monatelanger Versuchsdauer gerechnet werden mußte, war es, um Verluste zu vermeiden, wichtig, die Dichtigkeit der Gesamtapparatur auf das Sorgfältigste zu prüfen.

Zu diesem Zweck wurde in die Säule Luft von 2½ Atm. Überdruck gepreßt. Alle Verschraubungen sowie die Lötstellen wurden dann mit Seifenlösung bestrichen. Nachdem alle so sichtbaren Fehler beseitigt waren, wurde die Vorrichtung durch die elektrische Hilfsheizung bis auf die voraussichtliche Destillationstemperatur gebracht und auf ihr längere Zeit belassen. Dann wurde erneut abgedrückt und durch Nachziehen der Verschraubungen jede feststellbare Undichtigkeit beseitigt. Der Apparat war dann so dicht, daß er, auf 10 mm Druck ausgepumpt und abgeschlossen, je Stunde weniger als 1 mm Druckanstieg zeigte. Als Dichtungsstoffe für die Verschraubungen bewährten sich am besten schmale Kupfer-Asbestringe, wie sie im Motorenbau verwendet werden, und Vulkanfiber. Jedoch ist von dieser nicht jede Sorte geeignet; einige werden bereits bei 140° spröde, andere sind zwar wärmebeständiger, aber so hart, daß sie sich schwer anschmiegen und die Unebenheiten der Dichtungsflächen nicht vollkommen ausgleichen. Ringe aus solchem Material habe ich durch mehrstündiges Erwärmen in etwa 80%igem

Glyzerin anquellen lassen, um ihnen eine gewisse Geschmeidigkeit zu geben. Da, wo die Dichtungsscheiben wegen der Form der Verbindungsflächen nicht seitlich weggedrückt werden konnten, hat sich auch Blei gut bewährt.

24 Stunden vor Beginn der Destillation wurde die Säule mit der elektrischen Hilfsheizung auf eine Temperatur gebracht, die 5° unter der voraussichtlichen Destillationstemperatur lag. Diese Spanne zwischer beiden Temperaturen wurde auch während der gesamten Destillation innegehalten. Da die Blase nur 10 l faßte, also nicht das gesamte Destilliergut auf einmal aufnahm, wurde grundsätzlich die jeweilige Füllung durch die Säule so weit abgetrieben, daß der Blaseninhalt in seiner Zusammensetzung den nächsten Fraktionen glich, die durch die Vordestillation erhalten waren. Diese wurden nach der Unterbrechung der Destillation in die Blase nachgegeben. Dann wurde 12 Stunden am Rückfluß gekocht, damit sich die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf einstellen konnten, und nun erst wieder Destillat entnommen. Die Gesamtdestillation besteht demnach aus mehreren Abschnitten. Im allgemeinen sind die Zusammensetzungen der letzten Fraktionen vor einer Unterbrechung und nach ihr ähnlich. Ganz vermeiden ließen sich aber Sprünge an den Abschnittsgrenzen nicht, einerseits, weil die Zusammensetzungen von Blaseninhalt und zugesetzten Fraktionen schon wegen der Verschiedenheiten der Trennschärfe der beiden angewandten Säulen nur ungefähr gleich waren, andererseits, weil wegen Mangels an Blasenraum nicht immer alles Zusammengehörige eingefüllt werden konnte. In dem großen Abschnitt des m-Xylols mußte sogar wiederholt die noch halbgefüllte Blase ganz entleert werden, um Platz für praktisch gleiche Rohstoffe zu schaffen. Die abgefüllten Anteile wurden dann auf Grund ihres analytisch bestimmten m-Xylol-Gehaltes später an passender Stelle wieder in den Gang aufgenommen.

Die Dampfgeschwindigkeit wählte ich so hoch, daß ein Vollkochen der Säule auf die Dauer eben noch sicher vermieden werden konnte. Bei einem Überdruck von 85 mm Hg in der Blase ließ sich noch sicher arbeiten; oberhalb 95 mm Hg staute sich der Rücklauf.

Das angewendete Rücklaufverhältnis läßt sich nicht genau angeben, weil wegen der im Verhältnis zur durchgesetzten Stoffmenge sehr großen Oberfläche der Säule trotz sorgfältiger Wärmeisolation und Hilfsheizung keine Gewähr für die völlige Vermeidung von Kondensation in der Säule selbst gegeben ist. Da aber bekannt ist, wie hoch man Säulen belasten darf, die mit Prym-Ringen von 6 mm Durchmesser gefüllt sind[4], kann man angenähert die in meinen Versuchen der Säule zugeführte Xylolmenge berechnen. Sie beträgt etwa 1,5 g je sec. Da ich in 12 Stunden im Mittel 300 g entnahm, ist das Rücklaufverhältnis am Fuß der ersten Säule etwa 200 : 1 gewesen. In den oberen Säulenabschnitten dürfte aber die Zahl einen geringeren Wert gehabt haben.

In 60 Tagen reiner Destillationszeit wurden 120 Fraktionen ge-

[4] Stürmann, Leistungssteigerung von Füllkörpersäulen durch neue Wandformen, Dissertation, Hamburg 1937.

wonnen. Um den in der Säule verbliebenen Rückstand zu erhalten, wurde die Apparatur zweimal mit je 5 l Äther 24 Stunden lang unter vollständigem Rückfluß ausgekocht. Der ätherische Rückstand wurde dann in einem mit einem Vigreux-Aufsatz versehenen Glaskolben eingedampft. Bei der Destillation ging der größte Teil des Rückstandes zwischen 145° und 165° über, der Rest (210 g) war selbst unter Minderdruck im Wasserbad nicht destillierbar. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Polymerisationsprodukte des Styrols, denn in den Destillaten ließ sich im Gegensatz zu den Vordestillaten zwischen dem m- und dem o-Xylol kein ungesättigter Stoff durch Brom nachweisen.

Bilanz der Gesamtdestillation mit der 24-m-Säule

Einwaage	44,868 kg
Auswaage:	
Destillat aus der Säule	40,150 kg
Destillat aus dem Blasenrückstand	3,530 „
Verlust	1,188 „
	44,868 kg

Die angefallenen Fraktionen wurden wie die Destillate aus der 6-m-Säule auf Siedepunkt und m-Xylol-Gehalt untersucht Die Angaben der Siedeanalyse sind, verglichen miteinander, auf ± 0,1° sicher. Infolge der vollkommeneren Säule sind die Siedeintervalle gegenüber der Vordestillation enger und betragen für das zwischen 5 und 95% übergehende Produkt meist nur 0,05 bis 0,15°. Auf die Untersuchung des Berechnungsexponenten wurde verzichtet, da dieser schon bei der Destillation A wenig Aufschluß gegeben hatte.

Zur Untersuchung der Konstanten kam neu hinzu die Bestimmung des Erstarrungspunktes im Bereich des o-Xylols. Die Messung des Erstarrungspunktes hat gegenüber der des Schmelzpunktes bei Stoffgemischen den Vorteil, schärfere Haltepunkte zu geben.

Die Erstarrungspunkte wurden in einer Apparatur ähnlich der, wie sie zur Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung verwandt wird, bestimmt. Das Meßgefäß, ein Reagenzglas von 25 mm Durchmesser, nahm etwa 15 cm^3 Substanz auf und war umhüllt von einem ähnlichen weiteren Rohr (Durchmesser 34 mm). Ein doppelwandiges, evakuiertes Glasgefäß, das mit Aceton und Kohlensäure beschickt war, diente als Kältebad, dessen Temperatur 10° unter dem jeweiligen Erstarrungspunkt gehalten wurde.

Als Meßinstrument diente ein Pentan-Thermometer, dessen Skala ich im gleichen Apparat durch die Schmelzpunkte von Eis und Quecksilber sowie den Sublimationspunkt der Kohlensäure festlegte. Während des Abkühlens wurden die Proben mit einem elektrischen Antrieb gleichmäßig gerührt. Die Ablesungen geschahen in Abständen von 30 sec.

Das Ergebnis der Destillation mit der 24-m-Säule ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 3

Eigenschaften der Fraktionen aus der Gesamtdestillation.

Die waagerechten Striche quer über die Spalten der Tabelle bedeuten, daß hier die Destillation zwecks Nachfüllens unterbrochen wurde.

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C	m-Xylol-gehalt in Gew. %	Erstarrungs-punkt (korr.) °C
1	383,0	110,55		
2	258,3	111,6		
3	297,7	134,1		
4	323,3	136,15		
5	334,7	136,3		
6	311,3	136,3		
7	370,4	136,3		
8	308,0	136,4		
9	316,5	136,4		
10	342,4	136,45		
11	320,1	136,45		
12	353,6	136,45	—	
13	299,3	136,5	—	
14	321,3	136,4		
15	293,0	136,5		
16	368,8	136,7		
17	349,8	136,95		
18	340,2	137,5		
19	355,3	138,0		
20	338,4	138,5		
21	363,3	138,6		
22	334,7	138,6		
23	348,0	138,6	26,4	
24	361,3			
25	375,3	138,85		
26	344,4			
27	364,1	138,85	53,2	
28	356,5	139,0		
29	349,6	139,0		
30	340,9			
31	365,8	139,5		
32	373,5	139,1		
33	277,6	139,1	83,1	

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C	m-Xylol-gehalt in Gew. %	Erstarrungs-punkt (korr.) °C
Vorlauf	76,3			
34	331,1	137,35		
35	294,0	138,0		
36	324,8	138,45		
37	297,6	138,65		
38	344,7	138,7	38,9	
39	287,3	138,75		
40	340,0	138,85		
41	330,7			
42	331,7	138,9		
43	372,7	139,0		
44	354,1	139,05		
45	352,8			
46	417,6	139,1	76,4	
47	340,1	138,85	65,6	
48	265,3			
49	334,1	138,95		
50	474,2			
51	393,2	139,05		
52	283,1			
53	342,9	139,05		
54	334,1			
55	351,3			
56	318,0	139,05		
57	341,6		73,4	
58	335,6			
59	343,3	139,1		
60	349,1			
61	337,3			
62	235,6	139,1	85,1	
63	357,1	139,15	86,5	
64	387,8			
65	346,2			
66	341,0	139,2		
67	359,9			
68	325,8	139,2		
69	334,0			
70	347,3	139,25	86,8	
71	310,9			
72	359,3			
73	326,6	139,25		

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C	m-Xylol-gehalt in Gew. %	Erstarrungs-punkt (korr.) °C
74	313,5			
75	345,1			
76	339,7	139,25		
77	320,1			
78	362,8			
79	338,5	139,25		
80	327,5			
81	386,3	139,25	95,6	
82	293,0			
83	343,1		97,9	
84	363,5	138,2	94,1	
85	535,6			
86	374,1			
87	316,8	139,25		
88	326,0			
89	326,2			
90	365,3	139,2		
91	326,8		93,9	
92	331,3			
93	339,8	139,2		
94	376,0			
95	380,5			
96	348,5	139,2		
97	337,3			
98	303,9			
99	228,1	139,2		
100	319,0			
101	354,0			
102	295,8	139,35	97,0	
103	127,6			
104	300,8	139,7	87,0	fl.
105	288,1	141,75	44,2	—57,88
106	335,8	143,95		—34,52
107	344,5	144,15		—31,00
108	316,7	144,2		—30,27
109	186,9	144,3		—29,92
110	271,9	144,35		—29,29
111	343,8	144,4		—28,70
112	324,3	144,45	—	—27,46
113	313,4			—26,73
114	327,8	144,45		—25,92

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C	m-Xylol-gehalt in Gew. %	Erstarrungspunkt (korr.) °C
115	332,6			—25,72
116	303,5	144,5		—25,52
117	360,3			—25,39
118	397,8	144,6		—25,33
119	384,0			—25,33
120	201,3	144,6		—25,33

Die Striche in der Spalte m-Xylol-Gehalt zeigen an, daß nach der Reichelschen Methode kein m-Xylol festzustellen war.

Übersichtlicher als durch die Tabelle wird das Destillationsergebnis durch das Diagramm (Abbildung 3) wiedergegeben.

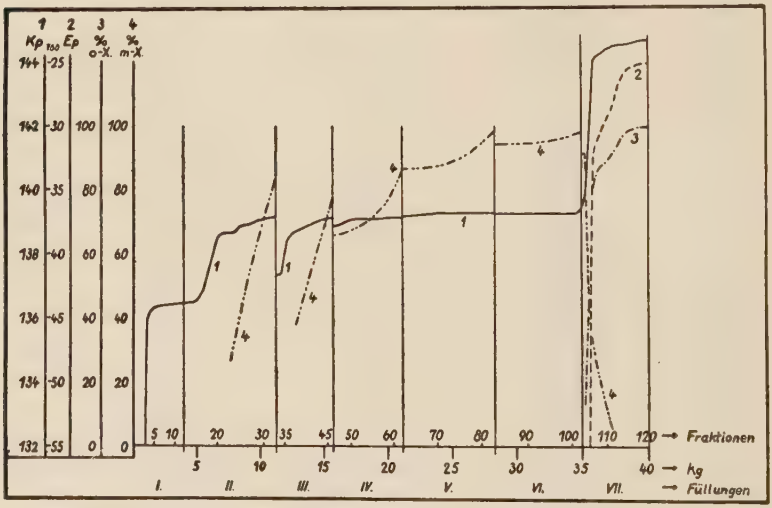


Abbildung 3

In der Abszisse sind die Mengen der Fraktionen in g aufgetragen, während als Ordinaten Siedepunkt, Erstarrungspunkt und m-Xylol-Gehalt angegeben sind. Die Fraktionen 1 und 2 sind mit Rücksicht auf den Maßstab nicht in das Diagramm aufgenommen. Die in der Tabelle angegebenen Siedepunkte zeigen an, daß Toluol vorliegt. Nach der Zwischenfraktion 3 folgt über ein Gebiet von elf Fraktionen (4 bis 15) ein Haltepunkt der Siedelinie, der auf das Äthylbenzol zurückgeht. Die drei folgenden Sprünge (16 bis 33, 34 bis 46, 47 bis 51) geben den Übergang vom Äthylbenzol über das p-Xylol zum m-Xylol an. Daß sie in

drei Füllungen auftreten, rührt daher, daß die in Abschnitten eingesetzten Vordestillate noch nicht einheitlich genug waren. Um hochprozentiges p-Xylol zu gewinnen, das dem m-Xylol gegenüber ja nur in geringer Menge im Steinkohlenteer vorhanden ist, mußten diese Übergangsgebiete vereinigt und einem neuen Destillationsprozeß unterworfen werden (siehe S. 22).

An diese drei Übergangszonen schließt sich ein Gebiet mit einem langen Haltepunkt der Siedekurve an (Fraktion 53 bis 102). Es handelt sich hier, wie die Kurve des m-Xylol-Gehaltes zeigt, um hochprozentiges m-Xylol (bis 97%). Gegen Ende jeder neuen Füllung steigt der m-Xylol-Gehalt an, um bei der sechsten Füllung schließlich steil abzusinken, da sich hier das vierte Isomere anschließt.

In wenigen Fraktionen hebt sich nun die Siedelinie auf den Haltepunkt des o-Xylols. Die Kurve der Erstarrungspunkte der letzten Füllung zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die der Siedepunkte. Der Prozentgehalt der hier vorliegenden o-Xylol-Fraktionen wurde aus einem Erstarrungspunktsdiagramm der Reinstoffe von m- und o-Xylol ermittelt (siehe S. 39). Aus diesem ergeben sich folgende Gehalte:

Nr. der Fraktion	%-o-Xylol
104	13,0
105	42,4
106	78,0
107	86,0
108	87,4
109	88,0
110	89,3
111	90,6
112	93,4
113	95,2
114	97,4
115	98,0
116	98,6
117	98,9
118	99,0
119	99,0
120	99,0

Die Fraktion 104 war in einer Kohlensäure-Aceton-Kältemischung in keiner Weise zum Kristallisieren zu bringen. Der für sie angegebene Gehalt an o-Xylol ist aus der Differenz zum m-Xylol-Gehalt (Nitrobestimmung) errechnet.

Der Vordestillation gegenüber hat die Fraktionierung mit der 24-m-Säule ergeben:

1. Die Abtrennung des Äthylbenzols.
2. Die fast völlige Scheidung von m- und o-Xylol, die zu hochprozentigen o-Xylol-Fraktionen (bis 99%) führte.

3. Die Anreicherung von m-Xylol über ein großes Gebiet bis zur Höchstkonzentration von 97%.
4. Die Möglichkeit, aus einer Reihe von Fraktionen ein höherprozentiges p-Xylol zu gewinnen.

Um auch das p-Xylol in hoher Konzentration zu erhalten, wurden die Vorläufe des m-Xylol-Anteils für eine neue Destillation vereinigt, und zwar die Fraktionen 19 bis 30, 34 bis 44 und 47 bis 49. Der Siedepunkt dieser Fraktionen lag zwischen 137,35° und 139,05°. Ihr Gehalt an m-Xylol betrug zwischen 30 und 35%. Aus 8,56 kg wurden unter den gleichen Bedingungen wie in der Gesamtdestillation im Laufe von 7 Tagen vierzehn Destillatanteile erhalten.

Bilanz der Destillation von p-Xylol-Fraktion mit der 24-m-Säule

Einwaage	8,560 kg
Auswaage:	
Destillat aus der Säule	4,581 kg
Destillat aus dem Blasenrückstand	3,367 „
Verlust	0,612 „
	8,560 kg

Die Fraktionen wurden auf Siedepunkt, Erstarrungspunkt und Berechnungsexponent untersucht An einzelnen Destillaten wurde außerdem der Xylol-Gehalt nach Reichel bestimmt. Aus dem Erstarrungspunkt ließ sich mit Hilfe eines Konzentrations-Erstarrungsdiagramms (siehe S. 39) der Gehalt an p-Xylol ermitteln. Die folgende Tabelle zeigt die Werte:

Tabelle 4

Eigenschaften der Fraktionen aus der p-Xylol-Destillation.

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	n_D^{20}	Mittl. Kp_{760} (korr.)	Erstarrungspunkt (korr.) °C	m-Xylol-Gehalt in %	p-Xylol-Gehalt in %
1	351,9	1,49576	138,0	—12,81		51,1
2	351,4	1,49577	137,95	—12,65		51,3
3	342,7	1,49572	138,0	—10,04		55,3
4	316,3	1,49570	138,05	— 6,69	15,3	60,6
5	344,1	1,49586	138,25	— 1,33		70,0
6	327,1	1,49587	138,45	+ 1,64		75,6
7	329,1	1,49592	138,6	+ 3,04		78,4
8	345,9	1,49593	138,6	+ 3,32		79,0

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	n_D^{20}	Mittl. Kp_{760} (korr.)	Erstarrungspunkt (korr.) °C	m-Xylol-Gehalt in %	p-Xylol-Gehalt in %
9	316,8		138,6			
10	332,1	1,49607	138,7	+ 1,83		76,0
11	341,2		138,7	+ 0,66		73,7
12	328,1	1,49621	138,8	— 1,53	30,7	69,6
13	341,7		138,8	— 3,31		66,5
14	212,7	1,49621	138,8	— 4,99		63,6
Blasen-rückstand	3366,6			—31,58		29,3

Übersichtlicher als die Tabelle zeigt das Diagramm (Abbildung 4) den Verlauf.

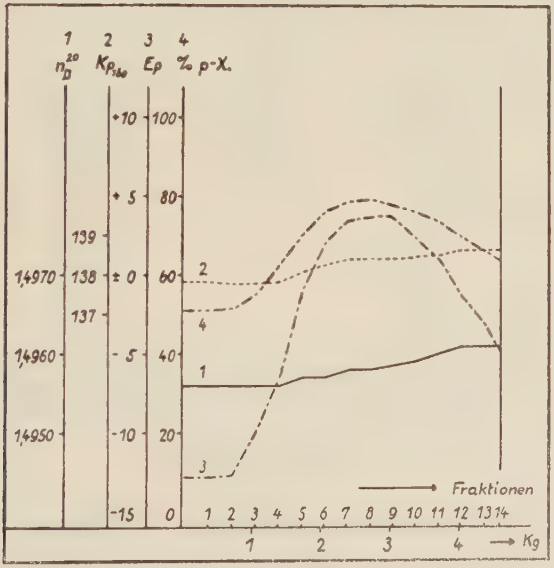


Abbildung 4

Die Kurve der Erstarrungspunkte zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei den Fraktionen 6 bis 9. Dementsprechend ist hier der Gehalt an p-Xylol am größten und erreicht im Höchstfalle 79%. Die Siedekurve umfaßt im ganzen nur einen Bereich von 0,85°. Trotzdem zeigt sie da, wo das p-Xylol am höchsten konzentriert ist, einen Haltepunkt. Die Brechungslinie ist hier, wie zu erwarten, wenig charakteristisch, weil die Brechungsexponenten dieser drei Isomeren sehr ähnlich sind. Im ganzen ist die Gewinnung des p-Xylols die schwierigste in dieser Reihe. Einerseits kommt es nur in geringer Konzentration vor. Andererseits muß es

im Gegensatz zu den übrigen Isomeren nicht nur von einem, sondern von zwei sehr nahe siedenden Begleitern, einem tieferen und einem höheren, getrennt werden.

Jedoch läßt sich gerade das p-Xylol sehr leicht durch Kristallisieren reinigen, wenn man es erst einigermaßen hoch angereichert hat. Ich habe die Fraktionen 5 bis 9 durch Kühlen mit Eis-Kochsalz erstarren lassen und bei einer Temperatur von —4° in einer Siebschleuder zentrifugiert. Wie die folgende Tabelle zeigt, wurde dabei praktisch reines p-Xylol mit Gehalten bis über 99% gewonnen.

Tabelle 5

Eigenschaften der Fraktionen aus der Kristallisation hochprozentigen p-Xylols

Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C	Erstarrungs-Punkt (korr.) °C	p-Xylol-Gehalt in %
5 fester Anteil	142,5	138,4	+11,63	97,0
6 „	153,2	138,45	+12,44	98.9
7 „	177,6	138,45	+12,43	98.9
8 „	157,9	138,45	+12,50	99.2
9 „	169,6	138,45	+12.46	98.9
5 flüssig. Anteil	195,9		—12.91	50 9
6 „	165,7		—11,50	53,1
7 „	142,0		—10.84	54,1
8 „	182,1		— 6,71	60.6
Blasenrückstand	3366,6		—31,58	29,3

Durch Verarbeiten der übrigen p-Xylol-reichen Destillate 11—14 und Redestillation der Mutterlaugen hätte sich leicht noch mehr p-Xylol gewinnen lassen. Ich habe darauf verzichtet, weil die grundsätzliche Möglichkeit der Reingewinnung bewiesen war.

Gewinnung von m-Xylol durch Destillation.

Durch die Hauptdestillation (siehe S. 14 und die Tabelle S. 17) waren zahlreiche m-Xylol-Fraktionen gewonnen worden, die praktisch nichts mehr von dem höher siedenden Isomeren enthielten, dagegen noch merkliche Gehalte an dem tiefer siedenden p-Xylol aufwiesen. Es erschien mir daher möglich, durch eine veränderte Anordnung des Destilliervorganges viel größere Ausbeuten an fast reinem m-Xylol zu erhalten. Wenn man in üblicher Weise ein Zweistoffgemisch durch eine Säule destilliert, so ändern sich allmählich die Zusammensetzungen des Destillats und des Blaseninhalts, und zwar verarmt der Blaseninhalt früher an Leichtsiedendem als das Destillat. Ist die Säule sehr lang und enthält sie dementsprechend viel Flüssigkeit, so wird schon zu einem frühen Zeitpunkt kaum noch Leichtsiedendes in der Blase vorhanden

sein, während das Destillat dann noch merkliche Mengen davon enthält. Entnimmt man nun von diesem Zeitpunkt an kein Destillat mehr, sondern zieht den Blaseninhalt ab, so wird man in der kürzesten Zeit und mit geringstem Aufwand das Schwersiedende nahezu rein erhalten.

Für diesen Arbeitsgang benutzte ich die oben (siehe S. 8) beschriebene Anzapfvorrichtung und destillierte zunächst in üblicher Weise das Leichtsiedende aus einer m-Xylol-reichen Sammelfraktion ab, bis sich die Konzentration des Blaseninhalts an m-Xylol, die durch Nitrobestimmung laufend untersucht wurde, nur noch wenig änderte. Der Gehalt betrug in diesem Zeitpunkt 97,5%. Da unsicher war, ob dieser Gehalt noch weiter steigen oder auch, weil vielleicht geringe Mengen an Höhersiedendem noch vorhanden waren, fallen würde, habe ich nun längere Zeit so weiter destilliert, daß ich nur noch wenig Destillat entnahm, dafür aber laufend Blaseninhalt abzog. Dabei zeigte es sich, daß die Konzentration der Blasenflüssigkeit bei 98% innerhalb des Analysenfehlers konstant blieb, daß ich also den höchst möglichen Wert erhalten hatte. Die Destillation wurde nun unterbrochen und der Blaseninhalt entnommen. Da jetzt auch die Konzentration des Destillats nicht mehr wesentlich geringer war, wurde die Säule zweimal mit Äther ausgekocht und das vom Äther befreite Konzentrat mit dem Blaseninhalt vereinigt.

Eingesetzt wurden die Fraktionen 73 bis 103 mit einem Gesamtgewicht von 10,195 kg. Im Laufe von 10 Tagen wurden zwanzig Fraktionen gewonnen.

Bilanz der Destillation hochprozentigen m-Xylols mit der 24-m-Säule

Einwaage	10,195 kg
Auswaage:	
Destillat	4,389 kg
Blasenflüssigkeit während der Destillation abgezogen	1,792 „
Blasen- und Säulenrückstand	3,274 „
Verlust	0,740 „
	10,195 kg

Die aus der Blase entnommene Flüssigkeit ist also gewichtsmäßig etwa die Hälfte der Einwaage und stellt 97- bis 98%iges m-Xylol dar.

Der Verlauf der Destillation ist im einzelnen aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 6

Eigenschaften der Fraktionen aus der m-Xylol-Destillation.

	Nr. der Fraktion	Gewicht der Fraktion in g	Mittl. Kp_{760} (korr.) °C	m-Xylol-Gehalt in %	m-Xylol-Geh. d. Blasenprob. in %
I. Destillat	1	324,3	139,4	85,9	92,0
	2	301,1			95,6
	3	298,3	139,4		95,9
	4	319,1			97,0
	5	295,7	139,4	86,7	
	6	308,6			
	7	305,4	139,45	89,1	
	8	319,5			97,2
	9	309,1	139,45	90,5	
	10	298,3			97,4
	11	310,9	139,45		
	12	309,2		92,7	97,5
	13	298,6	139,45		97,6
	14	314,8		95,5	
II. Blasenflüssigkeit	15	318,5	139,55	97,9	
	16	277,8 (Blase) 76,3 (Kondensator)	139,45		
	17	279,2	139,55	97,6	
	18	249,3			
	19	251,9	139,55	98,2	
	20	254,7	139,55		
	Proben	160,4			
III.	Blasenrückstand	3274,2		97,3	

Die Blasenproben wurden zur gleichen Zeit gezogen, wenn die in derselben Spalte der Tabelle stehende Fraktion entnommen wurde.

In der Abbildung 5 ist das Ergebnis der Destillation graphisch dargestellt.

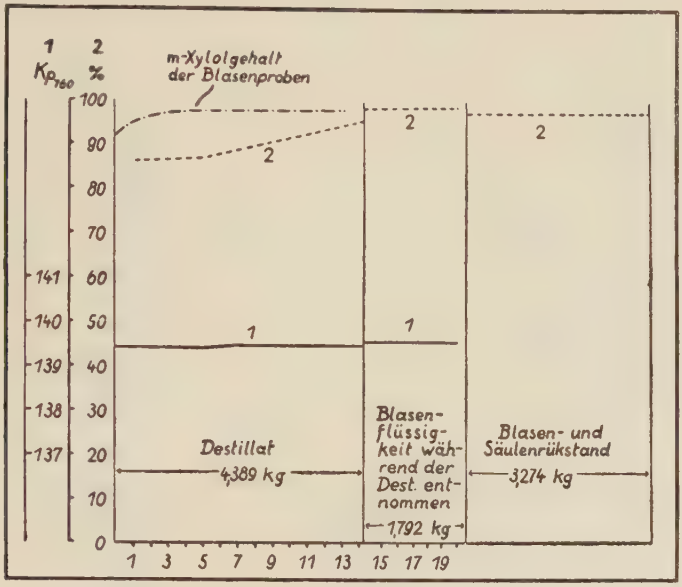


Abbildung 5

In der Abszisse sind die Mengen aufgetragen. Durch die senkrechten Linien sind die drei Teile: Destillat, Blasenflüssigkeit (während der Destillation entnommen) und Rückstand getrennt. Da der Siedepunkt der Blasenflüssigkeit $^1/_{10}$ Grad höher liegt als der des Destillats, obwohl die Konzentrationen sehr ähnlich sind, ist anzunehmen, daß ihre Verunreinigung von 2 bis 3% auf einen höher siedenden Begleiter zurückgeht. Wahrscheinlich ist also das p-Xylol noch vollständiger abgetrennt, als man aus der Differenz des Reinheitsgrades zu Hundert schließen könnte.

Gesamtergebnis aller Destillationen.

Die Fraktionierung hat ergeben, daß die Isomeren des Xylols durch Destillation in hochprozentiger Form gewonnen werden können. Es wurden erhalten:

1. Hochprozentiges Äthylbenzol
2. p-Xylol mit Gehalten bis zu 79%. Aus diesen Anteilen ließ sich durch Kristallisieren und Schleudern leicht ein 99%iges Produkt gewinnen.
3. m-Xylol in einer Reinheit bis zu 98%
4. o-Xylol mit Gehalten bis zu 99%.

Gesamtbilanz.

Einwaage		49,371 kg
Auswaage:		
Toluol	0,641 kg	
Zwischenlauf	0,374 „	
Äthylbenzol	3,894 „	
Zwischenlauf	2,105 „	
p-Xylol, 60—79%ig	3,539 „	
m-Xylol, 70—87%ig	14,903 „	
m-Xylol, 88—97%ig	2,774 „	
m-Xylol, 97—98%ig	4,982 „	
Zwischenlauf	0,624 „	
o-Xylol, 86—97%ig	3,835 „	
o-Xylol, 98—99%ig	1,980 „	
Blasenrückstand	3,530 „	
	43,337 kg	43,337 kg
Verluste und Verbrauch:		
Verlust bei der Vordestillation	0,873 kg	
Verlust bei der Hauptdestillation	1,188 „	
Verlust bei der p-Xyloldestillation	0,612 „	
Verlust bei der m-Xyloldestillation	0,740 „	
Verbrauch für Untersuchungen	2,621 „	
	6,034 kg	6,034 kg
		49,371 kg

Neben den durch den Gang der Destillation abgeschiedenen fast reinen Produkten hätten sich durch nochmalige Destillation oder beim p-Xylol durch Kristallisieren und Schleudern aller hochkonzentrierten Fraktionen leicht erleblich größere Mengen an fast reinen Stoffen erhalten lassen. So würden durch Abtreiben des Leichtsiedenden aus den 70- bis 97%igen m-Xylol-Fraktionen mindestens 12 kg eines 97- bis 98%igen Produktes gewonnen werden können. Das o-Xylol von 86- bis 97%igem Gehalt und der Blasenrückstand, der noch viel von diesem Stoff enthält, würden schon bei einer Destillation aus einer 6-m-Säule mehrere kg an etwa 99%igem o-Xylol liefern. Aus den p-Xylol-Anteilen würden durch Kristallisation ohne weitere Destillation etwa 1,5 kg reines p-Xylol gewinnbar sein.

Aus dem Ergebnis der Destillation kann man mit einigen Voraussetzungen den Gehalt der einzelnen Komponenten in dem ursprünglichen Gemisch errechnen. Die geringen Gehalte an Aliphaten und Thiophenen sollen dabei vernachlässigt werden. Weiter soll angenommen werden, daß sich die Verluste während einer Destillation gleichmäßig auf die Fraktionen verteilen. Aus der Kurve des m-Xylol-Gehaltes der Vordestillation mit der 6-m-Säule läßt sich der Gehalt an diesem Stoff unmittelbar berechnen. Das Toluol ist durch die Destillation in der

24-m-Säule scharf abgeschieden. Die kleine Menge dieser Verbindung, die in dem Zwischenlauf zum Äthylbenzol vorhanden ist, läßt sich aus dem Siedepunkt angenähert schätzen. Die Hauptmenge des Äthylbenzols ist ebenfalls in einer ziemlich scharf abgesetzten Fraktion gesammelt. Die in den höher siedenden Zwischenläufen vorhandenen Anteile lassen sich aus dem Siedepunkt angenähert berechnen.

Die Gehalte an p-Xylol bis hinab zu 35% kann man durch den Erstarrungspunkt genau bestimmen. In den Abschnitten, die wenig p-Xylol neben viel des m-Isomeren enthalten, wurde angenommen, daß ein Zweistoffgemisch vorliegt. Dann ergibt sich der Gehalt an p-Verbindung aus der durch Nitrobestimmung ermittelten Konzentration des m-Isomeren. Da das o-Xylol einerseits sehr scharf abgetrennt war und andererseits leicht durch den Erstarrungspunkt in Gemischen bestimmt werden konnte, sind die in dem Destillat vorhandenen Mengen recht genau zu errechnen. Außerdem war aber sicher viel von diesem Stoff in dem nicht weiter bearbeiteten Blasenrückstand der Hauptdestillation vorhanden. Schätzt man diesen Gehalt auf 50%, so wird kein großer Fehler in die Berechnung eingehen. Die andere Hälfte würde dann aus höher siedenden Anteilen und den während der Destillation polymerisierten Stoffen bestehen. Nach diesem Berechnungsverfahren ergeben sich folgende Gehalte an den einzelnen Bestandteilen:

Toluol	2%
Äthylbenzol	12%
p-Xylol	15%
m-Xylol	53%
o-Xylol	16%
Höhersiedende und Polymere	2%

II. Teil

Für die Beurteilung der Trennung von technischem Xylol brauchte ich die Isomeren in höchster Reinheit, da die Siedepunkte und Dampfdrücke die Grundlage der Berechnung liefern und die Erstarrungspunkte zur Gehaltsbestimmung der Fraktionen notwendig sind.

Die Angaben des Schrifttums über die Siedepunkte der vier Isomeren sind nur dann in die folgende Tafel aufgenommen, wenn zuverlässige Angaben über die Herkunft der untersuchten Stoffe vorhanden waren.

Äthylbenzol		
Siedepunkt Kp_{760}	135,5° (korr.)	Perkin
	136,18° (korr.)	Young, Forthy
	136,5° (korr.)	Wegner
Brechungsexponent (n_D)	1,4990 (14°)	Klages, Keil
	1,4994 (14,5°)	Landolt, Jahn
p-Xylol		
Siedepunkt Kp_{760}	138,0° (korr.)	Mathews, Richards
	138,23° (korr.)	Thorpe, Rodger
	138,5° (korr.)	Perkin
Schmelzpunkt	13—14°	Jacobsen
	13,4°	Perkin
	15°	Jannasch
	16°	Colson
Brechungsexponent (n_D)	1,4846 (16°)	Gladstone
	1,4985 (14,7°)	Landolt, Jahn
	1,49389 (25,4°)	Brühl
m-Xylol		
Siedepunkt Kp_{760}	138,8° (korr.)	Thorpe, Rodger
	139,0° (korr.)	Richards
	139,3° (korr.)	Perkin
Erstarrungspunkt	—54 bis —53°	Colson
	—54,8°	Guttmann
	über —80°	Altschul, Schneider
Brechungsexponent (n_D)	1,4977 (15°)	Negreano
	1,5020 (15,5°)	Gladstone
	1,4996 (15,7°)	Landolt, Jahn

o-Xylol

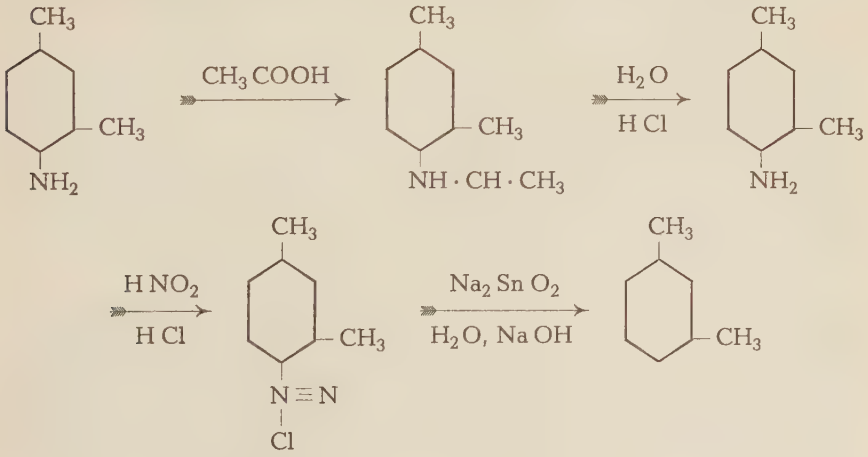
Siedepunkt Kp_{760}	142—143° (korr.)	Jacobsen
	145 ° (korr.)	Moschner
	144,07 ° (korr.)	Thorpe, Rodger
	144,4 ° (korr.)	Brown
	144,5 ° (korr.)	Perkin
Erstarrungspunkt	—27,1°	Guttmann
	—28 bis —28,5°	Colson
	—45°	Altschul, Schneider
Brechungsexponent (n_D)	1,51136 (8,5°)	Perkin
	1,50463 (21,6°)	Brühl

Darstellung der Xylole

Um die volle Gewähr für Einheitlichkeit der gewünschten reinen Präparate zu erhalten, wurden die Stoffe über Verbindungen hergestellt, die durch scharfe Schmelzpunkte charakterisiert sind.

m-Xylol.

Das m-Xylol läßt sich leicht aus dem käuflichen m-Xylidin bereiten. Da aber die Reinheit dieses Stoffes nicht sicher war und auch durch die unscharfen Schmelzpunkte des Sulfats, des Hydrochlorids und des Oxalats nicht erwiesen werden konnte, habe ich den Weg über die schön kristallisierende und scharf schmelzende Acetylverbindung gewählt. Durch Hydrolyse wurde das Amin daraus zurückgewonnen, und durch Diazotierung und reduzierende Entaminierung der Base der Kohlenwasserstoff erhalten. Der Darstellungsgang ist also der folgende:



1-, 3-dimethyl-4-amino-benzol. Käufliches Amin von Kahlbaum wurde unter Minderdruck destilliert und mit der 1½fachen Gewichtsmenge Eisessig in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler

7 Stunden am Rückfluß gekocht[5]. Dann wurde der überschüssige Eisessig im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 60%igem Alkohol aufgenommen und daraus umkristallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug nach 2stündigem Trocknen unter Minderdruck bei 40° 91% d. Th. Das Rohprodukt wurde dann unter Zusatz von wenig Tierkohle 2- bis 3mal aus 60%igem Alkohol umkristallisiert und mit dem kalten Lösungsmittel gewaschen. F: 131,8°.

Die Abspaltung der Acetylgruppe geschah durch 4stündiges Kochen mit 4 n Salzsäure am Rückfluß. Nach dem Versetzen mit überschüssiger Kalilauge ließ sich das Amin mit Wasserdampf abtreiben. Das Öl wurde ausgesalzen, in Äther gesammelt, mit fester Kalilauge getrocknet und durch Verdampfen vom Lösungsmittel befreit. Durch Destillation des Rückstandes erhielt ich ein völlig wasserhelles Produkt in einer Ausbeute von 94% d. Th. Kp_{12}: 93,5°.

Diazotierung und reduzierende Entaminierung. Die Diazotierung geschah in kleinen Ansätzen, und zwar wie üblich so, daß auf ein Mol Amin drei Mole Salzsäure angewandt wurden. Die mit geringem Überschuß bemessene Nitritlösung ließ ich unter Rühren bei guter Kühlung mit Eis tropfenweise zufließen. — Die Abspaltung der Diazogruppe führte ich nach bekannter Vorschrift[6] so durch, daß ich die diazotierte Lösung mit Eis und überschüssiger kalter Natronlauge mischte und dazu allmählich unter Rühren und weiterem Kühlen kalte alkalische Stannitlösung gab. Die Ausbeuten nach diesem Verfahren waren aber gering; überwiegend bildete sich ein roter Farbstoff, wohl das Tetramethylazobenzol. Ich fand aber, daß die Entaminierung glatt verläuft, wenn man das gekühlte Diazotat unter kräftigem Rühren in die mit Eis versetzte Stannitlösung fließen läßt. Die Reduktion erfolgt dann so rasch, daß die Kupplungsreaktionen stark zurücktreten.

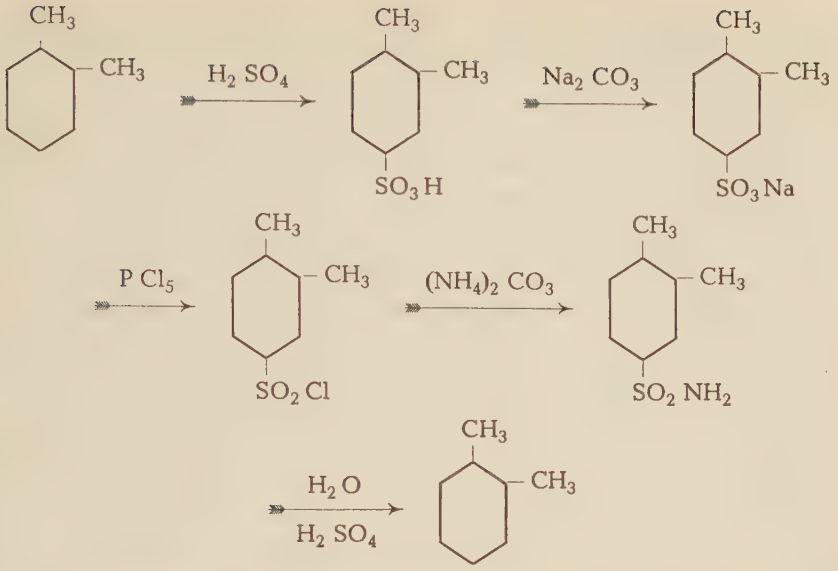
Der Kohlenwasserstoff wurde nach beendigter Reaktion mit Wasserdampf übergetrieben, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Ich erhielt ein noch von geringen Mengen Azofarbstoff gefärbtes Produkt mit einer Ausbeute von 80% d. Th. 130 g des Kohlenwasserstoffs wurden in einer gläsernen Spiralsäule sorgfältig destilliert. Die erhaltenen Fraktionen waren wasserhell und zeigten im Beckmannschen Apparat übereinstimmend den Schmelzpunkt F: —48,0° (korr.).

o-Xylol.

Von dem o-Xylol stand mir schon während der synthetischen Arbeiten eine große Menge hochprozentiger Fraktionen zur Verfügung. Ich ging daher vom Kohlenwasserstoff aus und führte ihn über die Sulfonsäure und das Sulfochlorid in das Sulfamid über. Dieses kristallisiert ausgezeichnet und zeigt einen scharfen Schmelzpunkt. Durch Hydrolyse läßt es sich leicht in den Kohlenwasserstoff zurückverwandeln. Der Weg ist also folgender:

---

[5] C 1905, *I*, 1378.
[6] Houben, Die Methoden d. org. Chem., **2**, 430.



1-,2-dimethylbenzol-sulfosaures Natrium[7]. Weil das p-Xylol als schwerer sulfonierbar gilt als die beiden andern Isomeren und weil noch nicht feststand, daß die verwendete Fraktion keine p-Verbindung mehr enthielt, habe ich, um diesen eventuell vorhandenen Stoff sofort zu beseitigen, die Sulfonierung nur partiell durchgeführt. Der Kohlenwasserstoff wurde mit der äquivalenten Menge konzentrierter Schwefelsäure in einer geschlossenen Flasche 1½ Stunden lang maschinell geschüttelt. Nach 12stündigem Stehen konnten die Schichten getrennt werden. Die saure Schicht wurde mit dem 2½fachen Volumen Wasser verdünnt und einige Zeit im Sieden gehalten, um die letzten Spuren nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs zu beseitigen. Aus der Menge des nicht sulfonierten Anteils ließ sich die freie Schwefelsäure berechnen. Diese wurde mit der theoretischen Menge von in Wasser aufgeschlämmtem Bariumkarbonats bei Siedehitze gefällt. Die zuerst durch eine Nutsche, dann durch einen Barytfilter geklärte Lösung enthielt keine Schwefelsäure mehr. Die Lösung der Sulfonsäure wurde im Sieden mit Soda neutralisiert und über der freien Flamme eingeengt, bis sich die ersten Kristalle bildeten. Die Hauptmenge der Natriumsalze schied sich beim Stehen auf Eis als dicker Kristallbrei in langen Nadeln ab. Durch Einengen der Mutterlauge fielen noch zwei weitere Kristallfraktionen an. Der erste Anteil wurde einmal, der zweite und dritte je zweimal aus Wasser umkristallisiert. Das folgende Trocknen bis zur Gewichtskonstanz geschah bei 120° unter Minderdruck und zeitweiligem Zerkleinern der im Kristallwasser gesinterten Klumpen.

---

[7] Jacobsen, B *10*, 1011.

1-,2-dimethyl-4-benzolsulfochlorid. Die Fraktion der Natriumsalze wurden getrennt chloriert, da wegen des Fehlens charakteristischer physikalischer Konstanten ihre Einheitlichkeit zweifelhaft war. Durch Verreiben des trockenen Salzes mit der 1½fachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid ging die Masse in einen dünnflüssigen Brei über, der zur Vollendung der Reaktion noch eine halbe Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad erwärmt wurde. Durch 2stündiges Stehen unter Eiswasser und häufiges Rühren und Kneten des Produktes ließen sich die Phosphorchloride zerstören. Das abgesaugte Sulfochlorid wurde dann auf einem Tonteller abgepreßt und durch Trocknen bei 40° unter Minderdruck vom Wasser befreit. Die Ausbeute betrug 100% d. Th.

Durch Umkristallisieren aus Äther ließ sich das Sulfochlorid reinigen und zeigte einen Schmelzpunkt von 52—53°. Da dieser aber selbst bei einem mehrmals umkristallisierten Stoff nicht ganz scharf war, sich also für die Prüfung auf Einheitlichkeit nicht eignete, habe ich die Hauptmenge der Rohprodukte ohne weitere Reinigung in das Amid übergeführt.

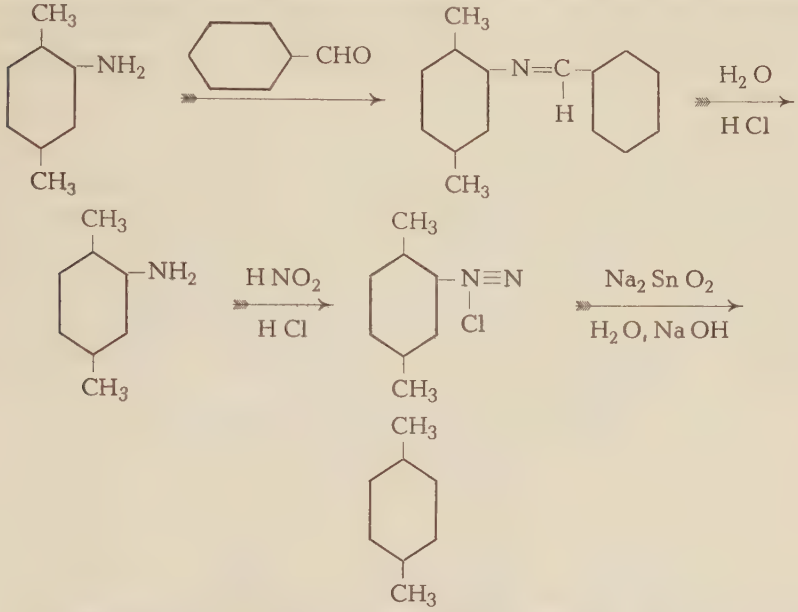
1-,2-dimethyl-4-benzol-sulfamid. In einer Eisenschale, die in einer mit Asbest ausgelegten etwas größeren stand, wurde das Sulfochlorid mit der 4- bis 5fachen Menge Ammoniumkarbonat fein verrieben und unter dauerndem Kneten möglichst gleichmäßig mit einem Bunsenbrenner erhitzt, bis der Geruch des Sulfochlorids verschwunden war. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser innig verrieben, filtriert, gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Eine geringe Färbung ließ sich dabei durch Aktivkohle leicht beseitigen. Nach dem Einengen bis zur beginnenden Kristallisation schied sich das Sulfamid in schön ausgebildeten großen Prismen ab. Die aus der ersten und zweiten Kristallfraktion des Natriumsalzes gewonnenen Produkte zeigten sofort den sehr scharfen Schmelzpunkt F: 145,8° (korr.), der sich auch bei dreimaligem Umkristallisieren einer Probe nicht mehr änderte. Die Ausbeute betrug 88% d. Th., bezogen auf wasserfreies Natriumsalz. Aus der dritten Kristallfraktion der Natriumsalze wurde ein zunächst unreineres Produkt gewonnen, das sich aber durch dreimaliges Umkristallisieren auch rein erhalten ließ.

o-Xylol. Die Abspaltung der Sulfamidgruppe geschah mit 20%iger Schwefelsäure im Bombenrohr bei 190 bis 195°. Der abgetrennte Kohlenwasserstoff wurde mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Die Ausbeuten lagen zwischen 95 und 97% d. Th. Das aus mehreren Ansätzen gewonnene o-Xylol (insgesamt 75 g) wurde nun in einer gläsernen Spiralsäure sorgfältig destilliert. Die gewonnenen Fraktionen zeigten im Beckmannschen Apparat übereinstimmend den Schmelzpunkt F: —25,1° (korr.).

p-Xylol.

Zur Gewinnung reinen p-Xylols ging ich von dem 1-,4-dimethyl-2-amino-benzol aus. Für die Reinigung eignet sich als gut kristallisierende und scharf schmelzende Verbindung das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd, aus dem sich durch Hydrolyse leicht das Amin wieder-

gewinnen läßt[8]. Die Umwandlung in den Kohlenwasserstoff geschah dann in derselben Weise wie beim m-Xylol. Der Weg ist also folgender:



1-,4-dimethyl-2-amino-benzol. Käufliches Amin von Schuchardt wurde mit der äquivalenten Menge frisch destillierten Benzaldehyds leicht erwärmt, bis die Kondensation unter Abscheidung von Kristallen eintrat. Nach einigem Stehen wurde das Wasser durch Erwärmen im Trockenschrank auf 120° entfernt. Durch Waschen des zerkleinerten Rohproduktes mit kaltem Alkohol und Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel fiel die Base in reiner Form an. Schmelzpunkt 102,5°, Ausbeute 85% d. Th. Die Konstanz des Schmelzpunktes wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren einer Probe erwiesen. Durch mehrstündiges Kochen der Verbindung mit normaler Salzsäure am Rückfluß erfolgt Hydrolyse, aber mit sehr schlechter Ausbeute, da der größere Teil weitgehende Veränderungen erleidet. Ich fand aber, daß die Spaltung glatt verläuft, wenn man den entstehenden Benzaldehyd durch Wasserdampf laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die pulverisierte Base wird in einem Überschuß normaler Salzsäure aufgeschlämmt und die Suspension in einer Destilliervorrichtung mit viel Wasserdampf behandelt, bis kein Benzaldehyd mehr übergeht. Die zurückbleibende klare Lösung wird durch Lauge alkalisch gemacht und das Amin mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Sättigen des Destillats mit Kochsalz, Sammeln des Amins in Äther, Trocknen, Vertreiben des Lösungsmittels und Destillieren unter Minderdruck erhält man das Aminodimethyl-benzol mit einer Ausbeute von 96% d. Th., berechnet auf angewandte Base. Siedepunkt Kp_{12}: 95°.

[8] Bayer & Co. DRP. 71969.

p-Xylol. Die Diazotierung und Entaminierung erfolgten in derselben Weise wie beim m-Xylidin (siehe S. 32). Die Ausbeute an p-Xylol war allerdings etwas geringer und belief sich auf 71%. Auch hier wurde schließlich der Kohlenwasserstoff mit einer Spiralsäule destilliert, und die Einheitlichkeit der Fraktionen durch Schmelzpunktsbestimmung festgestellt, F: 13,20°.

Äthylbenzol.

Das käufliche Äthylbenzol wird auf synthetischem Wege nach Fittig aus Benzol gewonnen. Daher besteht keine Gefahr, daß isomere Xylole in ihm enthalten sind. Es könnten nur noch kleine Mengen von Benzol, allenfalls etwa Toluol und mehrfach alkyliertes Benzol enthalten sein, die sich aber alle durch eine fraktionierte Destillation vollständig abtrennen lassen. Daher habe ich mich darauf beschränkt, käufliches „Äthylbenzol rein" von Kahlbaum mit einer gläsernen Spiralsäule sorgfältig unter Abtrennung großer Vor- und Nachläufe zu destillieren.

Siede-, Schmelz-, Erstarrungspunkte und Brechungsexponenten der Xylole und des Äthylbenzols.

Der Siedepunkt der Stoffe wurde in dem Kahlbaumschen Siedekolben bestimmt. Als Wärmeschutz diente ein mit Fenstern aus Glimmer versehener senkrechter Kupferzylinder. Die Kugel des Siedekolbens wurde zum größten Teil durch eine mehrere Millimeter starke Asbestschicht geschützt; nur am Boden blieb ein Kreis von 1½ cm Durchmesser frei. Das Thermometer hing durch Drahtstützen zentriert im Dampfrohr. Als Thermometer wurde ein in $^1/_5$ Grade geteiltes von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Instrument benutzt, dessen Quecksilberkugel mit einer dünnen Schicht Asbest umkleidet war, um die Benetzung zu sichern. Die Reduktion der Drucke auf 760 mm geschah in der unten (siehe S. 40) beschriebenen Weise.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten geschah im Pulfrichschen Refraktometer mit Natriumlicht.

Die Angaben über die zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte dienende Apparatur finden sich oben (S. 16). Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes wurde die Temperatur des Außenbades so geregelt, daß sie 10° oberhalb des Schmelzpunktes lag.

Tabelle 7

Konstanten der Xylol-Isomeren.

Substanz	Kp_{760} (korr.) °C	F (korr.) °C	Ep (korr.) °C	n_D^{20}
Äthylbenzol	136,25			1,49593
p-Xylol	138,46	13,20		1,49591
m-Xylol	139,20	—48,0	—48,0	1,49730
o-Xylol	144,49	—25,1	—25,0	1,50547

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte bei den Temperaturen unter 0° sind auf ganze Zehntel Grade abgerundet. Die gefundenen Werte weichen namentlich hinsichtlich der Schmelzpunkte zum Teil bedeutend von den bisher im Schrifttum enthaltenen ab. Da ich gut geeichte Meßinstrumente verwandt habe, da ferner die Substanzen mit größter Sorgfalt dargestellt waren, und da durch den exakten Haltepunkt während der Schmelzpunktsbestimmung ein weiterer Beweis für ihre einheitliche Zusammensetzung gegeben ist, haben sie Anspruch darauf, an die Stelle der in der Literatur bisher vermerkten gesetzt zu werden.

Mit den reinen Stoffen wurden die folgenden Erstarrungsdiagramme aufgestellt, um den Prozentgehalt der durch die Destillation mit der 24-m-Säule angefallenen o- und p-Xylol-Fraktionen bestimmen zu können. Es war allerdings nicht möglich, die Diagamme vollständig festzulegen, da das m-Xylol mit geringen Gehalten an anderen Isomeren oft nicht kristallinisch zu erhalten war. Schon bei reinem m-Xylol bedurfte es einer Unterkühlung von über 9°, um Kristallisationskeime zu bilden. Die Bestimmung der Erstarrungspunkte erfolgte in der auf S. 16 beschriebenen Apparatur. Die gemessenen Werte sind in den folgenden Tabellen und durch die Abbildung 6 wiedergegeben.

Tabelle 8

Erstarrungspunkte von Gemischen aus o-Xylol und m-Xylol.

Gehalt an o-Xylol in %	Erstarrungspunkt (korr.) °C
0	—48,0
2,4	—49,2
5,6	nicht kristallinisch
40,3	—60,9
44,8	—54,4
47,6	—52,2
51,5	—49,5
56,3	—46,6
65,6	—41,7
73,3	—36,9
80,3	—33,3
84,4	—31,8
88,2	—29,8
92,3	—27,9
94,2	—27,1
96,7	—26,2
98,5	—25,6
100	—25,0

Tabelle 9

Erstarrungspunkte von Gemischen aus p-Xylol und m-Xylol.

Gehalt an p-Xylol in %	Erstarrungspunkt (korr.) °C
0	—48,0
29,8	—31,0
32,4	—28,4
36,1	—25,1
39,6	—20,6
46,4	—16,1
51,2	—12,8
55,2	—10,1
60,0	— 7,1
64,8	— 4,3
71,8	— 0,3
76,77	+ 2,21
80,62	+ 4,13
83,98	+ 5,71
88,99	+ 7,91
93,04	+ 9,93
97,82	+11,99
100	+12,91

Von dem Erstarrungsdiagramm zwischen p-Xylol und Äthylbenzol wurden nur drei Werte gemessen, da, wie vorauszusehen war, diese Punkte im Bereich verdünnter Lösung genau auf derselben Kurve lagen wie im Diagramm p-Xylol —— m-Xylol.

Gehalt an p-Xylol von Gemischen aus p-Xylol und Äthylbenzol.

Gehalt an p-Xylol in %	Erstarrungspunkt (korr.) °C
100	+12,91
93,98	+10,21
86,79	+ 7,05
78,10	+ 2,94

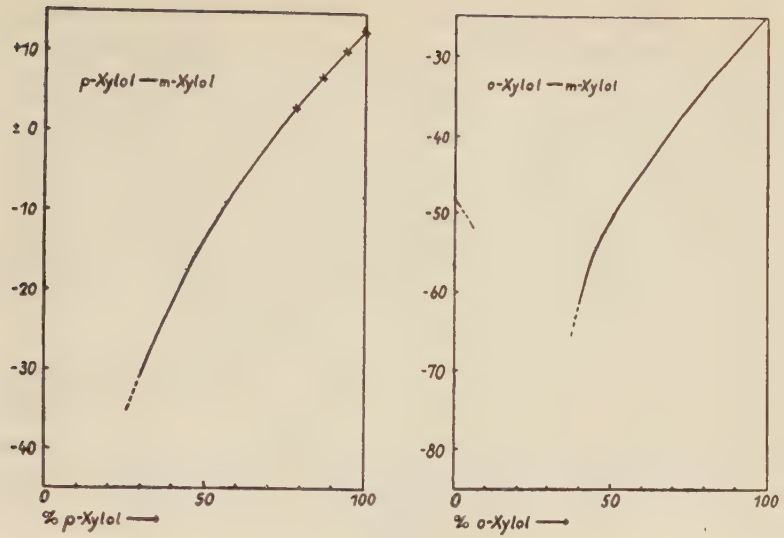


Abbildung 6

Bestimmung der Temperatur-Druck-Kurven der Xylole und des Äthylbenzols.

Zur Bestimmung der Destilliersäulen, die für die Trennung der Xylole und des Äthylbenzols nötig sind, war es erforderlich, die Temperatur-Druck-Kurven der reinen Stoffe zu ermitteln. Die Bestimmung geschah in folgender Apparatur. Ein mit einem Wärmeschutzmantel umgebener Kahlbaumkolben (siehe S. 36) war an eine graduierte 40 cm^3 fassende Vorlage luftdicht angeschlossen. Von dieser führte eine Leitung zu einem etwa 50 l fassenden, luftgefüllten Gefäß, das verschließbar und gleichsam eine künstliche Atmosphäre darstellt. Zwischen der Vorlage und dem Puffergefäß war die Leitung zu einem 2,30 m langen, wassergefüllten Manometer abgezweigt. Die Vorrichtung gestattete, den Siedepunkt unter konstanten Drücken zwischen 600 und 900 mm Quecksilber zu bestimmen. Der herrschende Barometerstand wurde mit einem Präzisionsinstrument des physikalischen Instituts festgestellt und auf 0°, Seehöhe und 45° geographischer Breite berichtigt. Die Umwertung des durch das Manometer angezeigten Wasserdruckes auf Quecksilber von 0° geschah mit Hilfe der gemessenen Dichten nach der Formel:

$$mm_{Hg} = \frac{mmH_2O \,.\, d\,(H_2O)_t}{13{,}5955},$$

wobei unter $d\,(H_2O)_t$ die Dichte des Wassers bei der herrschenden Temperatur zu verstehen ist. Wasser wurde als Meßflüssigkeit des Manometers gewählt, weil es, verglichen mit Quecksilber, ein wesentlich ge-

naueres Ablesen der Druckdifferenz gestattet. Genau genommen sind die Drücke nicht am Punkt der Temperaturmessung, sondern an der Vorlage bestimmt worden. Der daraus entstehende Fehler ist aber bei Messungen unter ungefähr atmosphärischem Druck und bei den vorhanderenen weiten Dampfleitungen gering. Außerdem trat er in der gesamten Versuchsreihe sehr nahe gleichmäßig auf, so daß die Messungen aufeinander bezogen richtig sind. Die Bestimmungen der Temperaturen geschahen mit einem in $^1/_5$ Grade geteilten von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Instrument. Der absolute Höchstfehler der Temperaturbestimmungen ist durch die Genauigkeit der amtlichen Eichung (sicher auf 0,2°) gegeben. Untereinander sind aber die Bestimmungen mit wesentlich kleinerem Fehler behaftet.

Nachdem die Apparatur sorgfältig auf Dichtigkeit geprüft war, wurde der Kolben mit 35 cm³ des Kohlenwasserstoffs und einigen Siedesteinen beschickt. Die Destillationsgeschwindigkeit wurde auf 40 Tropfen je Minute gleichmäßig eingestellt. Die Temperaturanzeigen waren stets vom 5. cm³ an bis zum 32. völlig konstant. Die Ergebnisse der Meßreihen sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Tabelle 10

Sättigungsdrücke der vier Isomeren

Äthylbenzol		p-Xylol	
Druck in mm Hg	Siedepunkt (korr.) °C	Druck in mm Hg	Siedepunkt (korr.) °C
719,2	134,20	673,8	134,00
738,5	135,12	699,0	135,29
759,3	136,14	721,8	136,43
794,1	137,81	741,0	137,42
833,8	139,66	754,6	138,18
879,7	141,78	788,6	139,80
914,7	143,27	821,7	141,39
		860,2	143,10
		905,1	145,09
m-Xylol		o-Xylol	
Druck in mm Hg	Siedepunkt (korr.) °C	Druck in mm Hg	Siedepunkt (korr.) °C
659,2	133,92	602,6	135,99
685,5	135,37	633,7	137,79
723,7	137,35	671,0	139,81
759,4	139,09	716,9	142,26
789,1	140,60	739,3	143,45
832,3	142,58	760,0	144,49
865,5	144,08	788,9	145,90
909,7	145,97		

Aus den Werten der Tafel wurde das Diagramm (Abbildung 7) aufgestellt und der Siedepunkt bei normalem Druck graphisch abgelesen.

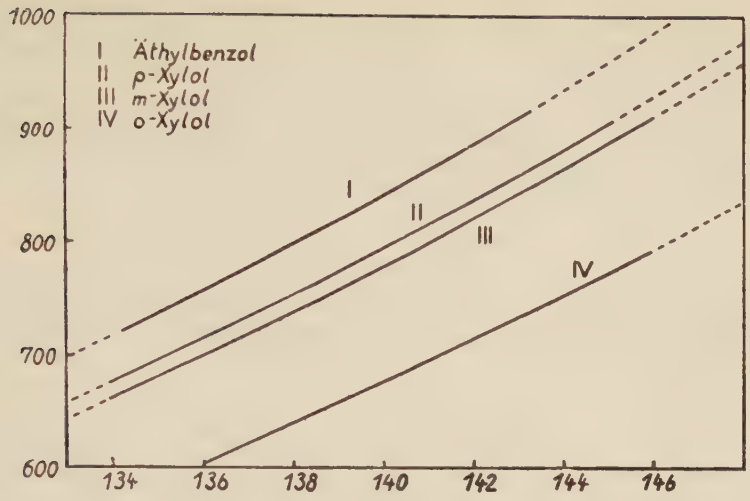


Abbildung 7

Zum Berechnen der Destilliersäulen, die für die Trennung eines Gemisches notwendig sind, muß man die Zusammensetzung des Dampfes kennen, der im Gleichgewicht mit einer Flüssigkeit bestimmter Zusammensetzung steht. Man darf nach allen bekannten Analogien annehmen, daß Stoffe, die chemisch und physikalisch so nahe verwandt sind wie die Isomeren des Xylols, ideale Lösungen bilden. Dann kann man die Gleichgewichte rechnerisch ableiten. Ich beschränke mich im folgenden darauf, Gemische aus zwei isomeren Stoffen zu behandeln, weil diese Betrachtungsweise einen hinreichenden Anhalt für den notwendigen apparativen Aufwand gibt.

Es sollen die nachstehenden Bezeichnungen gelten:

pA = Dampfdruck der reinen tiefersiedenden Komponente A
pB = Dampfdruck der reinen höhersiedenden Komponente B
x = Gehalt an Leichtsiedendem in der Flüssigkeit
y = Gehalt an Leichtsiedendem im Dampf

$$K = \frac{pB}{pA}$$

Die Teildrücke (pt) der Komponenten sind dann, wie bekannt, durch die folgenden Beziehungen gegeben:

$$ptA = pA \,.\, x$$
$$ptB = pB \,.\, (1-x) = K \,.\, pA \,.\, (1-x)$$

Der Gehalt an Leichtsiedendem im Dampf errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$y = \frac{ptA}{ptA+ptB} = \frac{pA \cdot x}{pA\,[x+K\,(1-x)]} = \frac{x}{x+K\,(1-x)}$$

Die K-Werte wurden als arithmetische Mittel aus je sechs Punkten des Diagramms (Abbildung 7) gebildet. Die in Abhängigkeit von x errechneten Größen für y (Gehalt an Leichtsiedendem im Dampf) sind in der folgenden Zusammenstellung wiedergegeben.

Tabelle 11

1. Gehalte in Flüssigkeit und Dampf für siedende Gemische von m-Xylol und o-Xylol unter Atmosphärendruck.

K = 0,86765

Flüssigkeit,	% m-Xylol:	5	7,5	10	20	30
Dampf,	% m-Xylol:	5,719	8,546	11,352	22,368	33,063
		40	50	60	70	80
		43,450	53,544	63,353	72,893	82,175
		90	92,5	94,280	95	
		91,247	93,426	95,000	95,634	

2. Gehalte in Flüssigkeit und Dampf für siedende Gemische von p-Xylol und m-Xylol unter Atmosphärendruck.

K = 0,97974

Flüssigkeit,	% p-Xylol:	5	7,5	10	20	30
Dampf,	% p-Xylol:	5,098	7,643	10,186	20,329	30,431
		40	50	60	70	80
		40,492	50,511	60,490	70,428	80,325
		90	92	94,900		
		90,182	92,640	95,000		

3. Gehalte in Flüssigkeit und Dampf für siedende Gemische von Äthylbenzol und p-Xylol unter Atmosphärendruck.

K = 0,94298

Flüssigkeit,	% Äthylbenzol:	5	7,5	10	20	30
Dampf,	% Äthylbenzol:	5,286	7,918	10,541	20,956	31,247
		40	50	60	70	80
		41,417	51,468	61,400	71,218	80,922
		90	92,5	94,713		
		90,515	92,896	95,000		

Übersichtlicher als durch die Tabelle läßt sich das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf diagrammatisch (Abbildung 8) zeigen. Die übliche Darstellung, den Flüssigkeitsgehalt gegen den Dampfgehalt

aufzutragen, ist in diesen Fällen unzweckmäßig, da sich die Kurve bei kleinem Abbildungsmaßstab zu dicht an die x = y-Gerade anschmiegt. Ich wählte daher die Darstellung Flüssigkeitsgehalt gegen Differenz Dampfgehalt minus Flüssigkeitsgehalt.

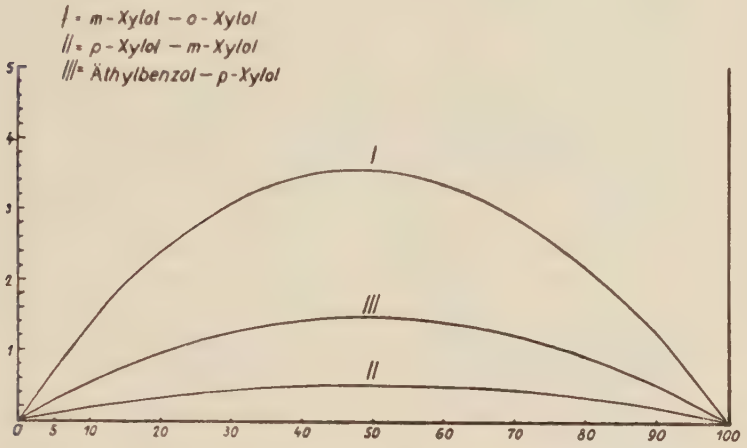


Abbildung 8

Berechnung des für die Trennung notwendigen Aufwands.

Auf Grund der im vorigen Abschnitt dargestellten Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf lassen sich die Größen der Destilliersäulen und die Wärmeverbrauchszahlen für die Trennungen berechnen.

Als Maßstab für die Wirkungen einer Säule soll in üblicher Weise die Zahl der wirkungsgleichen theoretischen Böden verwandt werden. Als Rechenverfahren bediene ich mich des von Lewis[9] angegebenen, weil es für große Bodenzahlen schneller zum Ziele führt als das gebräuchlichste nach Mc Cabe und Thiele. Die Destillation soll mit Hilfe einer aus Abtrieb- und Anreicherungsäule bestehenden Vorrichtung kontinuierlich durchgeführt werden. Die Gehalte des Zuflusses, des Destillates und des abfließenden Schwersiedenden (des Rückstandes) werden festgesetzt. Dann wird das Mindestrücklaufverhältnis errechnet, d. h. das Grenzverhältnis von Destillat zu Rücklauf, mit dem sich durch die denkbar beste Säule die Trennung erreichen läßt. Daraus kann man das praktisch aufzuwendende Rücklaufverhältnis festsetzen und die Zahl der theoretischen Böden berechnen. Es gelten folgende Bezeichnungen, in denen die Gehalte von Gemischen stets in Leichtsiedendem pro l ausgedrückt werden:

[9] W. K. Lewis, Ind. Eng. Chem. *XIV*, 492, 1922.

x_n = Gehalt der Flüssigkeit auf dem n_{ten} Boden der Anreicherungsäule.

x_m = Gehalt der Flüssigkeit auf dem m_{ten} Boden der Abtriebsäule.

x_f = Gehalt des der Säule zufließenden Gemisches.

x_w = Gehalt des Rückstandes, d. h. der Flüssigkeit, die unten aus der Säule austritt.

y_n = Gehalt des Dampfes auf dem n_{ten} Boden der Anreicherungsäule.

y_m = Gehalt des Dampfes auf dem m_{ten} Boden der Abtriebsäule.

y_c = Gehalt des Dampfes vom obersten Säulenboden, d. h. bei totaler Kondensation auch der des Destillats.

R_{n+1} = Verhältnis von Rücklauf zu Destillat in der Anreicherungsäule.

R_{m+1} = Verhältnis von Rücklauf zu Destillat in der Abtriebsäule.

R_f = Verhältnis von Zufluß zur Säule zu Destillat.

R_w = Verhältnis von Rückstand zu Destillat.

$\frac{dx}{dn}$ = Anreicherung der Flüssigkeitskonzentration je Boden in der Anreicherungsäule.

$\frac{dx}{dm}$ = Anreicherung der Flüssigkeitskonzentration je Boden in der Abtriebsäule.

Für das Mindestrücklaufverhältnis in der Anreicherungsäule ist dann:

$$R'_{n+1} = \frac{y_c - y_n}{y_n - x_n}$$

und in der Abtriebsäule: $R'_{m+1} = \frac{y_m - x_w}{y_m - x_m}$

Die Anreicherung je Boden ist in der Anreicherungsäule:

$$\frac{dx}{dn} = (y_n - x_n) - \frac{y_c - y_n}{R_{n+1}}$$

in der Abtriebsäule: $\frac{dx}{dm} = (y_m - x_m) - \frac{(R_f - 1)\ (y_m - x_w)}{R_f + R_{n+1}}$

Daraus ergeben sich die Bodenzahlen in den beiden Säulenstücken durch Integration:

$$\Delta_n = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{(y_n - x_n) - \frac{1}{R_{n+1}}(y_c - y_n)}$$

$$\text{und } \Delta_m = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{(y_m - x_m) - \frac{(R_f - 1)\ (y_m - x_w)}{R_f + R_{n+1}}}$$

Das Integral wird am besten graphisch ausgewertet, indem man als Abszisse den Gehalt der Flüssigkeit und als Ordinaten $\frac{dn}{dx}$ oder $\frac{dm}{dx}$ aufträgt.

Der Aufwand für eine Trennung hängt davon ab, wie weit man zu trennen wünscht. Zunächst soll rechnerisch untersucht werden, ob eine vollständige Scheidung der Isomeren technisch möglich ist. Dazu sei angenommen, daß sich die Trennung praktisch vollständig durchführen läßt, wenn man aus einer Blasenfüllung, deren Gehalt an Leichtsiedendem nur noch 5% beträgt, ein 95%iges Destillat gewinnen würde.

Die folgende Tabelle zeigt die für diese Bedingungen errechneten Bodenzahlen für eine Anreicherungsäule. Es sind mehrere Rücklaufverhältnisse eingesetzt, um erkennen zu können, in welchem Maße die Bodenzahlen von dem Verhältnis abhängen.

Tabelle 12

1. m-Xylol —— o-Xylol.

Rücklaufverhältnis	theoretische Bodenzahl
124,2 (Minimum)	∞
130	81,70
140	63,61
175	51,38
250	46,69
500	42,91
∞	40,61

2. p-Xylol —— m-Xylol.

Rücklaufverhältnis	theoretische Bodenzahl
916,4	∞
1200	376,84
5000	301,57
∞	290,51

3. Äthylbenzol —— p-Xylol.

Rücklaufverhältnis	theoretische Bodenzahl
313,3 (Minimum)	∞
350	152,04
1000	118,40
∞	100,11

Die Tabelle zeigt, daß für das erste Paar Säulen von nicht ungewöhnlicher Höhe genügen würden. Für das zweite Paar erscheint der apparative Aufwand aber unerträglich hoch, wenn man die hier angestrebte angenähert vollständige Trennung durchführen will. Auch die Rücklaufverhältnisse sind nach dem ersten Eindruck höher als die technisch möglichen. Das Bild ändert sich aber wesentlich, wenn man nicht

nur die Grenzkonzentrationen betrachtet. Im folgenden werden der apparative und der Wärme-Aufwand für die Gewinnung von o-Xylol und m-Xylol aus technischem Xylol errechnet. Daraus werden die Kosten für die Verfahren abgeleitet.

Aufwand für die Gewinnung von o-Xylol durch Destillation.

Die Destillation des technischen Xylols soll diskontinuierlich vorgenommen werden, und zwar so, daß das Leichtsiedende bis auf einen Restgehalt von 5% abgetrieben wird. In dem Destillat soll die Konzentration des o-Xylols noch 5% betragen. Auf Grund der oben wiedergegebenen Zusammensetzung des technischen Xylols (siehe S. 29) werden als Leichtsiedendes alle Kohlenwasserstoffe von niedrigerem Siedepunkt als das o-Xylol angesehen, für die Berechnung aber zur Vereinfachung als m-Xylol betrachtet. Der gefundene Aufwand wird dann größer erscheinen als er in Wirklichkeit ist, weil sich die tiefer als das m-Xylol siedenden Komponenten leichter abtrennen lassen. Der durch diese Vereinfachung entstandene Fehler ist aber nicht groß. Auf der anderen Seite werden die geringen Anteile an höher als o-Xylol siedenden Stoffe als o-Xylol angesprochen. Danach würde das Destilliergut für die Betrachtung aus 18% o-Xylol und 82% m-Xylol bestehen. Es sind also:

$$y_f = 0{,}82,\ y_c = 0{,}95,\ x_w = 0{,}05$$

Setzt man die Menge des in einer Zeit anfallenden Destillats als 1, so ergibt sich, wenn Zu- und Abfluß der Säule gleich sind:

$$\begin{aligned} R_f &= 1 + R_w \\ 0{,}82 \,.\, R_f &= 0{,}95 \,.\, 1 + 0{,}05 \,.\, R_w \\ \hline R_f &= 1{,}168 \\ R_w &= 0{,}168 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich das Mindestrücklaufverhältnis:

Für die Anreicherungsäule braucht man Werte von $x < 0{,}8$ nicht zu berücksichtigen, da der Zufluß bereits die Konzentration 0,82 aufweist.

x	y	R'_{n+1}	R'_{m+1}
0,9	0,91247	2,94	11,68
0,8	0,82175	5,88	6,00
0,6	0,63353	9,45	2,93
0,2	0,22368		1,88
0,1	0,11352		0,79
0,05	0,05719		0,17

Man sieht aus der Tabelle, daß bei einer sehr langen Säule ein Rücklaufverhältnis von 1 : 10 genügen würde. Für die folgende Berechnung sei das Verhältnis 1 : 20 eingesetzt. Die Reziproken der Anreicherungsdifferentiale zeigen dann folgende Größen:

x	y	$\frac{dn}{dx}$	$\frac{dm}{dx}$
0,94280	0,95000	138,8	
0,925	0,93426	118,8	
0,9	0,9147	95,5	
0,85	0,86722	78	96,5
0,8	0,82175	66,9	65,5
0,7	0,72893	58,1	43,0
0,6	0,63353		35,0
0,5	0,53544		31,8
0,4	0,43450		32,0
0,3	0,33063		35,4
0,2	0,22368		44,5
0,1	0,11352		77,0
0,05	0,05719		140,2

In der Abbildung 9e ist das Ergebnis graphisch dargestellt. Die Ausmessung der Flächen unter den Kurven führt zu den Werten:

Anreicherungsäule:	13,6	theoretische Böden
Abtriebsäule:	34,7	„ „
Gesamt:	48,3	theoretische Böden

Nimmt man an, daß der Wirkungsgrad eines praktischen Bodens 0,5 beträgt, so würde also für die geforderte Trennung eine Säule von insgesamt etwa 100 praktischen Böden nötig sein.

Um den Wärmeverbrauch zu ermitteln, wird zweckmäßig eine Säule bestimmter Weite ins Auge gefaßt, damit auch die äußeren Wärmeverluste berücksichtigt werden können. Es soll eine Kolonne von 1 m Durchmesser verwendet werden mit Böden in Abständen von je 0,25 m. Die gesamte Länge von 25 m soll in zwei nebeneinander gestellte Abschnitte von je 12½ m zerlegt werden.

Wärmeverbrauch.

Wenn man eine Dampfgeschwindigkeit von 0,3 m/sec., bezogen auf den gesamten Querschnitt, als zulässig ansieht[10], so beträgt das stündlich durchgesetzte Volumen an Dampf:

$$\text{Volumen: } \overbrace{0{,}5^2 \cdot \pi}^{\text{Querschnitt}} \cdot \underbrace{0{,}3}_{\text{Geschw.}} \cdot \overbrace{3600}^{\text{sec. je Stunde}} = 848\ \text{m}^3/\text{h}$$

und das stündliche Xylolgewicht:

$$\frac{\overbrace{848}^{\text{Vol/h}} \cdot \overbrace{106}^{\text{Mol.-Gew.}} \cdot \overbrace{273}^{\text{To}}}{\underbrace{22{,}4}_{\text{Norm. Vol.}} \cdot \underbrace{(273 + 140)}_{T_{Kp}}} = 2660\ \text{kg/h}$$

[10] Siegel, Chem. Met. Eng. *44*, 493 FF, 1937.

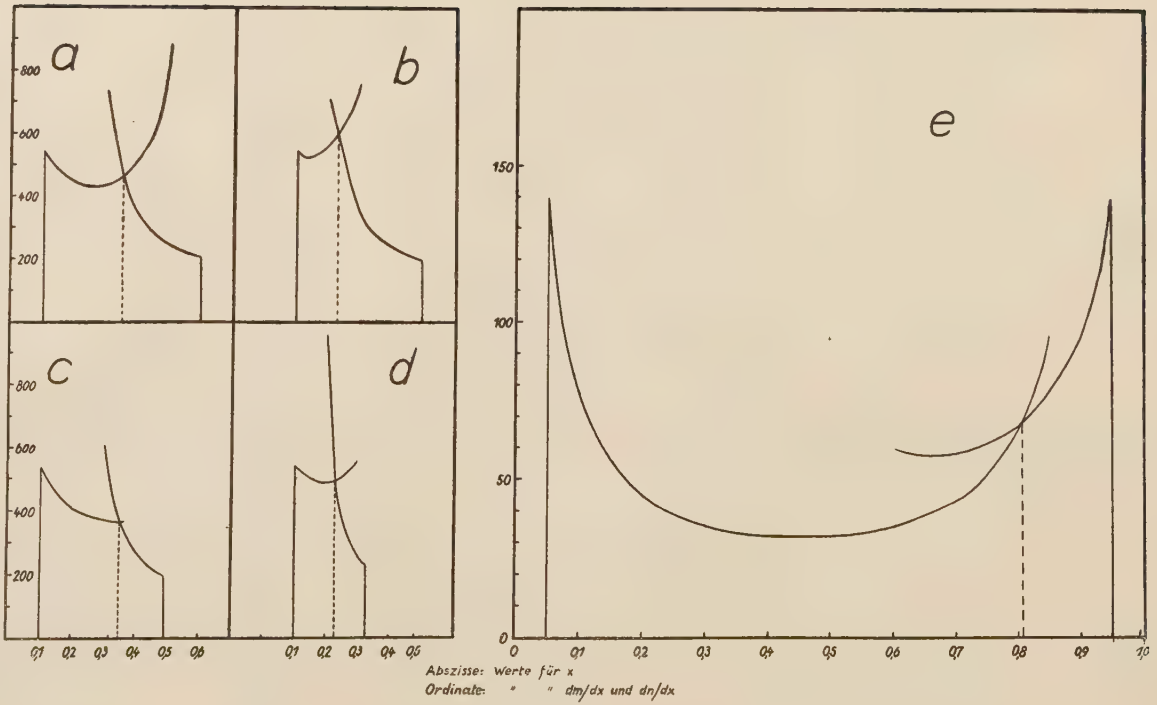

a
b
c
d
e
800
600
400
200
150
100
50
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
Abszisse: Werte für x
Ordinate: " " dm/dx und dn/dx

Abbildung 9

Die Verdampfungswärme des Xylols beträgt 82 kcal/kg, der Wärmeaufwand für Verdampfung also 218000 kcal/h. Nimmt man an, daß die Säule durch eine 0,1 m starke Schicht eines Isoliermaterials von der Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 0{,}1$ kcal/mh°C geschützt ist und daß die Oberfläche einschließlich des zwischen den Säulen notwendigen Dampfverbindungsrohres 108 m², die Wärmeübergangszahl gegen die Luft 6, die Raumtemperatur 20° und die der Oberfläche t° beträgt, so ist die Wärmeabgabe an die Luft:

$$Q = 6 \,.\, 108 \,.\, (t - 20)$$

und der Wärmefluß durch das Isoliermaterial bei einer mittleren Wärmedurchflußfläche von 99 m²:

$$Q' = 99 \,.\, \frac{\overbrace{0{,}1}^{\lambda}}{\underbrace{0{,}1}_{\text{Dicke}}} (140 - t)$$

Da Q und Q′ gleich sein müssen, ergibt sich t zu 36° und der Wärmeverlust zu 6 . 108 . (36 — 20) = 10400 kcal/h. Diese Zahl soll wegen schlecht isolierter Teile an der Apparatur um das Doppelte erhöht werden, so daß ein stündlicher Wärmeverlust von 20800 kcal/h statthat.

Der stündliche Wärmeaufwand ist also = Verdampfungswärme + Wärmeverlust = 218000 kcal
20800 „
238800 kcal

Da das Rücklaufverhältnis 1 : 20 beträgt und das Verhältnis von Destillat zu dem gewünschten Produkt 1 : 0,168, müssen je kg Produkt 125 kg Xylol verdampft werden.

Der stündliche Durchsatz der Säule beträgt 2660 kg Xylol. Daher fällt je Stunde 2660/125 = 21,3 kg Produkt an, und der Wärmeverbrauch beträgt 238800/21,3 = 11200 kcal/kg. Diese Zahl bedarf noch einer kleinen Korrektur um die zum Vorwärmen des Zuflusses von 20 auf 140° notwendige Wärme. Der Einfachheit wegen sei von der Verwendung von Wärmeaustauschern abgesehen und der volle Betrag eingesetzt: (140—20) . 0,5 . 1,168/0,168 ~ 400 kcal/kg. Demnach beträgt der gesamte Wärmeaufwand je kg Produkt = 11200 + 400 = 11600 kcal. Diese Wärmemenge soll mit Dampf von 10 atü (183°) zugeführt werden, dessen latente Wärme 480 kcal/kg beträgt. Die notwendige Dampfmenge ist also 11600/480 = 24,2 kg zuzüglich 5% für Leitungsverluste = 25,4 kg Dampf/kg Produkt. Wird der Preis des Dampfes zu 3,50 RM./t gerechnet, so sind die Dampfkosten 9,07 Rpf. je kg Produkt.

Durch das Kühlwasser muß die gesamte Wärme abzüglich der verlorenen beseitigt werden = 11600 — 20800/21,3 = 10220 kg. Nimmt man die Erwärmung des Kühlwassers um 30° als zulässig an, so wird an Kühlwasser gebraucht 10220/30 . 1000 = 0,341 m³/kg Produkt. Falls man den Preis des Kühlwassers mit 0,05 RM./t ansetzt, so ergibt sich für die Kühlwasserkosten der Betrag von 1,70 Rpf. je kg Produkt.

Den Kostenaufwand für den Bau einer hundertbödigen eisernen Destilliersäule von 1 m Durchmesser hat die Firma Heckmann und Langen, Berlin-Breslau in freundlicher Weise berechnet und einschließlich Heizvorrichtung, Vorlagen, Wärmeschutz, Armaturen, Rohrleitung, Versandkosten und Montage auf 44 600 RM. beziffert. Die Kosten für ein Gebäude von 8 . 10 m Grundfläche und 18 m Höhe mögen 22 000 RM. betragen, so daß die Investierung sich auf insgesamt 66 600 RM. beläuft. Rechnet man mit Abschreibung in 10 Jahren und üblicher Verzinsung, so ist der Kapitaldienst = 66600 . 12,5/100 = 8325 RM./Jahr. In einer Arbeitszeit von 300 Tagen pro Jahr würde die Erzeugung 21,3 . 24 . 300 = 153 000 kg betragen. Die Kapitalbelastung ist also 8325 / 153000 = 5,44 Rpf. je kg Produkt.

Das Verfahren erfordert wenig Beaufsichtigung und dürfte eine Arbeitskraft etwa zu einem Drittel beschäftigen. Daher wird trotz kontinuierlichen Betriebs nur Lohn für einen Arbeiter mit einem Betrag von 3000 RM. pro Jahr in Ansatz gebracht = 1,96 Rpf. je kg Produkt.

Für Reparaturen genügt wegen der Dauerhaftigkeit der Apparate ein Ansatz von 3% der gesamten Investierungskosten einschließlich des Gebäudes = 66000 . 3/100 = 2000 RM., umgelegt auf die Erzeugung sind das 1,31 Rpf. je kg Produkt.

Die Gesamtkosten für die Gewinnung von 95%igem o-Xylol belaufen sich auf::

Dampf	9,07 Rpf./kg
Kühlwasser	1,70 „ „
Löhne	1,96 „ „
Reparaturen	1,31 „ „
Kapitaldienst	5,44 „ „
Summe	19,48 Rpf./kg

Diese Kosten stellen keinen optimalen Wert dar. Ein solcher läßt sich allgemein gültig auch nicht angeben, da er in starkem Maße von den örtlichen Verhältnissen abhängt. In den errechneten Gesamtkosten ist der Betrag für den Wärmeaufwand in Form von Dampf und Kühlwasser der wesentliche. Er läßt sich noch beträchtlich senken, wenn man anstatt des ziemlich hoch gewählten Rücklaufverhältnisses von 1 : 20 etwa ein solches von 1 : 15 einsetzen würde. Dann müßten allerdings die Säulen länger werden, doch würden dadurch die Investierungen verhältnismäßig nicht stark wachsen. Man kann natürlich auch das Trennungsziel ganz anders setzen. So könnte man sich vielleicht mit einem o-Xylol von 90% Gehalt begnügen, das billiger herzustellen wäre; oder man könnte verlangen, daß das o-Isomere noch vollständiger aus dem Leichtsiedenden entfernt würde, was zwar die Kosten erhöhen, aber in Verbindung mit gleichzeitiger Gewinnung des m-Xylols doch vorteilhaft sein könnte.

Aufwand für die Gewinnung von m-Xylol.

Die Gewinnung des m-Xylols ist insofern erwünscht, als es der Hauptbestandteil der Xylol-Fraktion ist und zur Zeit auch am meisten Verwendung findet. Es ist aber wesentlich schwieriger zu reinigen als die o-Verbindung, weil das p-Isomere nahezu den gleichen Siedepunkt besitzt (Differenz 0,74°). Man wird es nur teilweise gewinnen können. Die Berechnung von Säulen für m-Xylol-Erzeugung ist dadurch sehr verwickelt, als man sowohl die Anwesenheit des o-Xylols wie die der p-Verbindung und des Äthylbenzols berücksichtigen muß. Man kann aber annehmen, daß die o-Komponente schon vorher fast vollständig abgetrennt wurde und hat dann nur noch ein ternäres System zu berücksichtigen, dessen rechnerische Betrachtung keine besonderen Schwierigkeiten bietet.

Noch einfacher ist es aber, das System als binäres zu behandeln, indem man einmal alle Stoffe, die leichter als m-Xylol sieden, als das am schwersten abzutrennende p-Xylol betrachtet und in einer zweiten Rechnung nur den wirklich vorhandenen Anteil an p-Xylol berücksichtigt, während alles Leichtersiedende als nicht vorhanden angesehen wird. Man erhält dann zwei Grenzwerte für den Aufwand, von denen der erste zu hoch und der zweite zu tief ist. Es wird sich aber zeigen, daß die Werte nicht sehr verschieden sind, und daß man so den wahren Aufwand hinreichend genau abschätzen kann.

a) Nach der Abtrennung des o-Xylols, bei der auch ein kleiner Teil des m-Isomeren verloren gegangen sein soll, könnte nach der Aufstellung (siehe S. 29) das erhaltene Restgemisch bestehen aus 65% m-Komponente und 35% leichter siedenden Anteilen, die zunächst als einheitliche p-Verbindung angesehen werden. Die Trennung soll in einer kontinuierlichen Säule so geschehen, daß als Rückstand ein m-Xylol von 90% Gehalt und als Destillat ein solches von 40% anfallen. Aus dieser Forderung ergibt die Rechnung, daß ein Mindestrücklaufverhältnis von etwa 1 : 55 anzuwenden ist. Praktisch soll ein solches von 1 : 100 gewählt werden. Die Berechnung des Differentialquotienten führt zu dem in Abbildung 9a graphisch dargestellten Ergebnis. Die Flächen unter den Kurven entsprechen für die

Anreicherungsäule:	69,4	theoretischen Böden
Abtriebsäule:	113,6	„ „
Gesamt:	183,0	theoretischen Böden

Die Ausbeute an m-Xylol würde 69% des vorhandenen betragen.

b) Nun sei angenommen, daß in dem durch Destillation zu trennenden Ausgangsmaterial nur m- und p-Xylol in dem Verhältnis vorhanden sein sollen, wie es durch die Analyse (siehe S. 29) gegeben ist. Das entspricht einem Gehalt an m-Verbindung von 77% und einem an p-Isomeren von 23%. Die Trennung soll zu einem Rückstand von 90% und einem Destillat von 50% Gehalt an m-Xylol führen. Da sich daraus ein Mindestrücklaufverhältnis von 1 : 75 ableitet, soll ein tatsächliches von 1 : 140 eingesetzt werden. Nach dem Diagramm Abbildung 9b

würden dann notwendig sein für die

Anreicherungsäule:	81,5	theoretische Böden
Abtriebsäule:	71	„ „
Gesamt:	152,5	theoretische Böden

Die Ausbeute an m-Xylol würde 79% des vorhandenen betragen.

Sowohl nach dem Beispiel a wie nach b sind die Aufwendungen an Bodenzahl wie an Rücklauf sehr hoch. Sie sind, wie ein Blick auf die Abbildungen zeigt, großenteils dadurch bedingt, daß die Konzentration des m-Xylols in einem breiten Bereich verändert wird. Begnügt man sich mit geringeren Gehaltsverschiebungen, so werden die Flächen schmäler. Hält man daran fest, daß der Rückstand einen Gehalt von 90% m-Xylol besitzen soll, so wird die Verminderung der Konzentrationsspanne dazu führen, daß mit dem Destillat mehr m-Komponente abgeführt werden muß und daß die Ausbeuten sinken. Man kann als zufriedenstellend ansehen, wenn die Hälfte des im Rohmaterial vorhandenen m-Xylols in 90%iger Form gewonnen wird.

Diese Forderung führt zu folgenden Rechnungen.

c) Es sei: Konzentration des Zuflusses 65% m-Xylol (Rest als p-Xylol gerechnet), Konzentration des Rückstandes 90% m-Xylol. Die Konzentration des Destillats ergibt sich dann zwangsläufig aus den geforderten Konzentrationen von Zufluß, Rückstand und aus der angenommenen Ausbeute und würde 50,9% betragen. Als Mindestrücklaufverhältnis wird 1 : 33 gefunden und als tatsächliches 1 : 70 eingesetzt. Die Abbildung 9c gibt die für diese Verhältnisse benötigten Bodenzahlen an für die

Anreicherungsäule:	36,2	theoretische Böden
Abtriebsäule:	102,7	„ „
Gesamt:	138,9	theoretische Böden.

d) Konzentration des Zuflusses 77% m-Xylol (Rest als p-Xylol gerechnet), Konzentration des Rückstandes 90% m-Xylol. Entsprechend c ergibt sich hier die Konzentration des Destillats zwangsläufig zu 32,5% m-Xylol. Die Rechnung erfordert als Mindestrücklaufverhältnis 1 : 27, während ein solches von 1 : 60 gewählt wird. Die für diese Bedingungen erforderliche Bodenzahl gibt die Abbildung 9d wieder, und zwar für die

Anreicherungsäule:	29,8	theoretische Böden
Abtriebsäule:	65,4	„ „
Gesamt:	95,2	theoretische Böden

Die Beispiele c und d geben gegenüber a und b wesentlich geringere Aufwendungen an Wärme und an Apparat. Sie sind Grenzwerte. Der Aufwand für die Abscheidung der m-Komponenten aus technischem Xylol, dem das o-Isomere bereits entzogen ist, das also aus m-, p-Xylol und Äthylbenzol im natürlichen Verhältnis besteht, liegt zwischen den Grenzen. Der Aufwand wird sich der unteren nähern, weil sich das Äthylbenzol viel leichter abtrennen läßt als die p-Verbindung.

Man darf als theoretischen Aufwand für das Rücklaufverhältnis 1 : 65 und für die theoretische Bodenzahl 120 einsetzen.

Aus dem Rücklaufverhältnis ergibt sich der Wärmeaufwand je kg 90%igem m-Xylos in folgender Weise: Auf 1 Teil Destillat werden 0,65 Teile Rückstand erhalten und 66 Teile Xylol verdampft, also entfallen auf 1 Teil Rückstand 66/0,65 = 102 Teile verdampften Gutes. Für das oben ausführlich berechnete Beispiel der Trennung von o- und m-Xylol (siehe S. 49) betrug die entsprechende Zahl 125. Der Wärmeaufwand ist für das m-Xylol also geringer und bleibt damit ebenfalls in den Grenzen technischer Möglichkeit. Auch die notwendige Säule mit etwa 240 praktischen Böden müßte noch durchaus wirtschaftlich sein. Zwar wird der Kapitaldienst ungefähr doppelt so groß wie der für das Beispiel der Trennung von o- und m-Xylol errechnete, er bleibt aber doch noch in tragbaren Grenzen.

Wenn aus dem technischen Xylol das o-Isomere und die Hälfte der m-Verbindung abgeschieden sind, so wird der Rest so hohe Konzentrationen an Äthylbenzol und p-Xylol aufweisen, daß auch deren Gewinnung durch Destillation lohnend werden könnte. Allerdings ist das Äthylbenzol durch die Friedel-Craftssche Synthese aus Benzol so leicht zugänglich, daß man nicht ohne weiteres sagen kann, ob die Destillation überlegen sein würde. Damit ist auch die Wirtschaftlichkeit der Gewinnung von p-Xylol unsicher, denn dieser Stoff läßt sich erst nach Abscheidung des Äthylbenzols gewinnen.

Alle Berechnungen für die Wirtschaftlichkeit sind hier unter Voraussetzungen gegeben, daß die Fabrikation in ziemlich großem Maßstabe erfolgt. Ob die Produkte sofort in solchem Umfange vom Markt aufgenommen würden, ist sehr fraglich. Daher würde es wohl nicht zweckmäßig sein, sofort eine kontinuierlich arbeitende Anlage, die nur für diese Trennung zu brauchen ist, aufzustellen. Richtiger würde man mindestens zunächst mit einer absatzweise arbeitenden Vorrichtung, die man auch für andere Zwecke verwenden kann, arbeiten. Die exakte Berechnung derartiger Anlagen ist heute nur unter der Voraussetzung möglich, daß die Menge des während der Destillation in der Säule vorhandenen Stoffes im Vergleich zur Blasenfüllung vernachlässigt werden kann. Da man dies für sehr große Säulen kaum annehmen darf, habe ich auf die Berechnung absatzweise arbeitender Vorrichtungen verzichtet. Immerhin zeigen die für die diskontinuierlichen Apparate gefundenen Werte und der Verlauf meiner Destillationen, daß man auch absatzweise gut zum Ziel kommen kann.

Zusammenfassung.

Durch fraktionierte Destillation mit hochwirksamen Destilliersäulen wurden aus der Xylolfraktion des Steinkohlenteers das Äthylbenzol in hochwertiger Form, das m-Xylol (97—98%ig) und das o-Xylol (99%ig) gewonnen. Das p-Xylol ließ sich soweit anreichern, daß die einmalige Kristallisation Produkte von 99% Gehalt gab. An den auf dem chemischen Wege reinst dargestellten Isomeren wurden die Konstanten, ins-

besondere die Siedepunkte bei wechselnden Drücken ermittelt. Aus den gefundenen Dampfdruck-Temperaturkurven ließen sich die Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit siedender Gemische und daraus die für die Trennung notwendigen Aufwendungen an Vorrichtung und Wärme errechnen. Eine Kalkulation der Kosten für das Verfahren ergab, daß unter der Voraussetzung eines hinreichenden Absatzes die Gewinnung von 95%igem o-Xylol und 90%igem m-Xylol durchführbar sein wird.

SCHRIFTTUM.

1. *Reichel*, Chem. Ztg. *55*, 744 (1931).
2. *Jantzen*, Dechema Monographien, Band 5, Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen als Methoden zur Trennung von Stoffgemischen, Berlin, Verlag Chemie, 1932.
3. *Haker*, Bau einer hochwirksamen Destilliersäule und deren Anwendung zur Trennung von Teerxylenolen, Dissertation, Hamburg 1938.
4. *Stürmann*, Leistungssteigerung von Füllkörpersäulen durch neue Wandformen, Dissertation, Hamburg 1937.
5. C 1905, *1*, 1378.
6. *Houben*, die Methoden d. org. Chem., *2*, 430.
7. *Jacobsen*, B *10*, 1011.
8. *Bayer & Co.* DRP 71969.
9. *W. K. Lewis*, Ind. Eng. Chem. *XIV*, 492, 1922.
10. *Siegel*, Chem. Met. Eng. *44*, 493 FF, 1937.

LEBENSLAUF.

Ich wurde am 21. Dezember 1908 in Harburg/Elbe geboren. Bis zum Herbst 1919 besuchte ich eine Landschule bei Lüneburg und dann in Hamburg zunächst die Realschule vor dem Lübecker Tor. Das Reifezeugnis erhielt ich im Herbst 1929 auf der Oberrealschule in St. Georg und begann in Hamburg Chemie zu studieren. Das 1. Verbandsexamen bestand ich im Mai 1934 und das 2. im November 1936. Vom Dezember 1936 an widmete ich mich der vorliegenden Arbeit.

Während des Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten: Frers, Goos, Harteck, Jantzen, Isberg, Kister, Koch, Müller, Neumann, Rabe, Remy, Schlubach, Winkler.

Walter Metzendorf.